

FREMDOXIDUNTERSTÜTZTE OXIDATION
VON BORCARBID

CARMEN ROTH

Disbui. München

1989



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**FREMDOXIDUNTERSTÜTZTE OXIDATION
VON BORCARBID**

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Carmen Roth
München 1989

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. J. Nickl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1989

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger (+)
am Institut für Anorganische Chemie der Universität
München.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Julius Nickl

der nach dem plötzlichen Tod von Herrn Prof. Dr. Amberger
spontan die Betreuung dieser Arbeit übernahm und durch
wertvolle Diskussionen und viele Ratschläge ihre vollständige
Durchführung ermöglichte.

Danken möchte ich auch:

- Herrn Dr. A. Gahn für die Erstellung der Pulverdiffraktogramme und hilfreiche Diskussionen
- Herrn Dr. W. Storch für apparative Hilfestellungen
- meinen Forschungspraktikanten Frau M. Graf, Frau D. Langer, Frau E. Hofer, Herrn R. Müller und Herrn U. Pohl für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten
- sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Frau C. Kragler-Lang, Frau C. Setti, Herrn T. Lehnert und Herrn W. Reith

INHALTSVERZEICHNIS

0	KURZFASSUNG	1
1	EINLEITUNG	5
2	PROBLEMSTELLUNG UND KENNTNISSTAND DER LITERATUR	9
	2.1 Problemstellung	9
	2.2 Diskussion der bisher in der Literatur be-	
	schriebenen Aufschlußverfahren für Borcarbid	12
	2.3 Reaktion von B_2O_3 mit Metalloxiden	20
3	DIE KINETIK DER CERDIOXIDUNTERSTÜTZTEN OXIDATION	
	VON BORCARBID	25
	3.1 Experimentelles	26
	3.1.1 Materialien	26
	3.1.2 Apparatives	26
	3.1.3 Versuchsdurchführung	27
	3.2 Ergebnisse und Diskussion	29
	3.2.1 Bestimmung der Oxidationsisothermen	29
	3.2.2 Diskussion der Oxidationsisothermen	34
	3.2.2.1 Berechnung der Schichtdicke von B_2O_3	
	bei der Oxidation von Borcarbid	42
	3.2.2.2 Bestimmung und Diskussion der Zeitge-	
	setze	49
	3.2.2.3 Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindig-	
	keit von B_4C bei 1173K in Gegenwart von	
	CeO_2 vom Sauerstoffpartialdruck	57
	3.3 Zusammenfassung	64

4	QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE DER REAK- TIONSPRODUKTE IM SYSTEM $B_4C-CeO_2-O_2$	65
4.1	Untersuchung mit Hilfe der Differentialther- moanalyse	67
4.1.1	Experimentelles	67
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1.3	Zusammenfassung	72
4.2	Röntgenographische Untersuchung	73
4.2.1	Experimentelles	74
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion	76
4.2.2.1	Röntgenphasenanalyse der Reaktions- produkte	76
4.2.2.2	Teilchengrößenbestimmung	79
4.2.3	Zusammenfassung	88
4.3	Infrarotspektroskopische Untersuchung	89
4.3.1	Experimentelles	89
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion	90
4.3.3	Zusammenfassung	95
4.4	Atomemissionsspektrometrische Untersuchung	96
4.4.1	Experimentelles	98
4.4.1.1	Apparatives	98
4.4.1.2	Probenvorbereitung	98
4.4.1.3	Messvorgang	98
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion	99
4.4.2.1	Bestimmung von Bor bei 249,773nm	105
4.4.2.2	Bestimmung von Cer bei 399,924nm	106
4.4.3	Zusammenfassung	107

4.5	Untersuchung des festen Rückstands	108
4.5.1	Experimentelles	109
4.5.1.1	Apparatives	109
4.5.1.2	Probenvorbereitung	109
4.5.1.3	Messvorgang	109
4.5.2	Ergebnisse und Diskussion	110
4.5.3	Zusammenfassung	113
4.6	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	114
4.6.1	Experimentelles	115
4.6.1.1	Apparatives	115
4.6.1.2	Probenvorbereitung	115
4.6.2	Ergebnisse und Diskussion	115
4.6.3	Zusammenfassung	121
5	DISKUSSION DER CERDIOXIDUNTERSTÜTZTEN OXIDATION VON BORCARBID	122
5.1	Phänomenologische Beschreibung der oxidati- ven Umsetzung von Borcarbid	124
5.2	Qualitative und quantitative Produktanalyse	130
5.3	Modell zum Reaktionsablauf der Cerdioxid- unterstützten Borcarbidoxidation	135
6	ANHANG	137
6.1	Untersuchung zur Oxidationsempfindlichkeit von Borcarbid in Salzschnmelzen	137
6.2	Untersuchung zur Abtrennung von Fremdelemen- ten bei der Pyrohydrolyse von B_4C in Gegen- wart von CeO_2	144
6.3	d-Wertsätze der in Kapitel 4.2 beschriebenen Proben	148

6.4 Daten der IR-Absorptionsspektren der in Kapitel 4.3 aufgeführten Proben	152
6.5 Verwendete Abkürzungen	156
7 LITERATUR	157

0 KURZFASSUNG

Borcarbid B_4C , angereichert mit ^{10}B ($\leq 90\text{At}\%$), wird in der Reaktortechnik in Form von Kontrollstäben benutzt; dabei wirkt ^{10}B als Neutronenfänger. Während des Borabbrands entstehen hauptsächlich 3T , 4He und 7Li , die zu einer Materialversprödung führen und den Austausch der Steuerstäbe fordern. Das durch Neutroneneinfangprozesse teilweise zerstörte B_4C soll aus wirtschaftlichen und ökologischen Erwägungen wiederaufbereitet werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das abgebrannte B_4C in Bortrioxid B_2O_3 zu überführen, das anschließend zur erneuten Borcarbidsynthese eingesetzt wird.

Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Nutzung muß das Verfahren energieschonend, kostengünstig und rohstoffsparend sein.

Das von mir gefundene Verfahren der "fremdoxidunterstützten Oxidation von Borcarbid" basiert auf der Beobachtung, daß die Oxidation von B_4C im Luftsauerstoff beschleunigt wird, wenn man dem pulverförmigen B_4C Cerdioxidpulver (CeO_2) zumischt:



Die optimalen Verfahrensparameter lauten:

- | | |
|---|----------------------|
| - Korngröße B_4C | $d = 90 \mu\text{m}$ |
| - Korngröße CeO_2 ($\approx 330\text{Mol}\%$) | $d = 10 \mu\text{m}$ |
| - Oxidationsmittel | Luft |

- Oxidationstemperatur 1173K (900°C)
- Gesamtdruck 1bar.

Das erzeugte B_2O_3 wird aus dem unverbrauchten CeO_2 mit H_2O bei 333K (60°C) ausgelaugt; Das CeO_2 läßt sich erneut einsetzen.

Die Verwendung von CeO_2 bietet die folgenden verfahrenstechnischen Vorteile gegenüber der Oxidation ohne Fremdoxid:

- 1) Die Reaktionstemperatur wird um 300K herabgesetzt.
- 2) Die Oxidationsgeschwindigkeit wird um ca. 350% gesteigert.
- 3) Das CeO_2 wird praktisch nicht verbraucht und im Kreislauf geführt.
- 4) Das Verfahren ist wegen des geringen apparativen Aufwands einfach und leicht zu steuern.

Die eigenen Untersuchungen hinsichtlich der oxidationsfördernden Wirkungsweise des CeO_2 liefern die folgenden Ergebnisse:

- 1) CeO_2 wirkt erst bei Temperaturen $\geq 1173K$ (900°C) beschleunigend auf die B_4C -Oxidation.
- 2) Für den zeitlichen Verlauf gilt ein diffusionskontrolliertes Gesetz. Zur Berechnung der jeweiligen Oxidschichtdicke Δz wird ein Modell angenommen, das von kugelförmigem B_4C ausgeht und die Volumenzunahme von B_2O_3 um den Faktor 4,09 berücksichtigt. Daraus ergibt sich die Tammannsche Reaktionskonstante

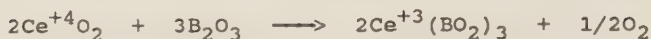
$$k_{T/1173K} = 4,902 \times 10^{-13} m^2 s^{-1}$$

- 3) Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 20Vol%-100Vol% O_2 nimmt die Reaktionsrate proportional $P_{O_2}^n$ zu, wobei $n=0,5$. Für den Reaktionsverlauf ist, wie bei reinem B_4C , die Diffusion von Sauerstoffionen durch den B_2O_3 -Film verantwortlich.
- 4) Das Hauptoxidationsprodukt ist amorphes B_2O_3 , das die CeO_2 -Körner umhüllt. Das flüssige B_2O_3 reagiert zu etwa 1% mit CeO_2 unter Ausbildung einer Schicht aus Cermetalborat $Ce(BO_2)_3$ mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von ca. $0,2\mu m$. Die elektronenmikroskopische Betrachtung dieser Partikel zeigt, daß Agglomeratkristalle vorliegen die zum Edukt CeO_2 pseudomorph sind. Röntgenographisch und spektralanalytisch wird keine Gitterstörung des CeO_2 nachgewiesen. Nach 20h Reaktionsdauer beträgt die Korngröße des CeO_2 noch ca. $4\mu m$.

Zusammenfassend läßt sich das folgende Modell zur oxidationsfördernden Wirkung des CeO_2 aufstellen:

- 1) CeO_2 wird von B_2O_3 benetzt und wirkt als Trenn/Verdünnungsmittel zwischen den einzelnen Borcarbidkörnern.
- 2) Cerdioxid fungiert als Schwamm für das flüssige B_2O_3 und verhindert dadurch die oxidationshemmende Wirkung des B_2O_3 auf der Substratoberfläche.
- 3) Die Ausbreitung des Bortrioxids auf der Oberfläche des CeO_2 -Pulvers läßt sich als Oberflächendiffusion des Netzwerks verstehen.
- 4) Die treibende Kraft für die Umsatzerhöhung ist die Benetzung von CeO_2 durch B_2O_3 , begünstigt durch Verbindungsbildung ($Ce(BO_2)_3$).

- 5) Die Cermetaboratschicht entsteht gemäß:



zu etwa 3,6Gew% an CeO_2 . Der Bortrioxidangriff erfolgt bevorzugt an den Korngrenzen und führt via Kornteilung zu einer Kornverfeinerung des CeO_2 (Einsatz: $d=10\mu\text{m}$; nach Reaktion: $d=4\mu\text{m}$).

- 6) Durch den hohen Sauerstoffpartialdruck wird die quantitative Cermetaboratbildung verhindert.
- 7) Die Erhöhung der Oxidationsrate beruht auf einer Verkürzung der Diffusionstrecke für Sauerstoff, da durch die oberflächenvergrößernde Wirkung des Cerdioxids die B_2O_3 -Schicht dünner gehalten wird, als ohne CeO_2 .

1 EINLEITUNG

Bor wird wegen seiner leichten Verfügbarkeit und des hohen Neutroneneinfangquerschnitts des ^{10}B -Isotops (3836 barn) in der Nukleartechnologie als neutronenabsorbierendes Material verwendet. Da sich die mechanischen Eigenschaften von elementarem Bor während der Bestrahlung verschlechtern, geht man dazu über, Borverbindungen hierfür in Betracht zu ziehen.

Von den technisch als Neutronenabsorber angewandten Substanzen ist das Borcarbid die am häufigsten in allen Reaktortypen eingesetzte Substanz /1/-/7/.

Zur wirtschaftlichen Herstellung von reinem Borcarbid verwendet man heute Borsäure, die bei Erhitzen unter Wasserabgabe in Bortrioxid übergeht und mit Kohlenstoff bei 2623K bis 2823K im Elektroofen zu Borcarbid reagiert /8/.



Das Borcarbid kristallisiert in rhomboedrischen Nadeln oder hexagonalen Platten. Die Einheitszelle B_{13}C_2 enthält B_{12} -Ikosaedereinheiten, die untereinander über lineare C-B-C-Ketten längs der Rhomboederachse verknüpft sind. Durch Kohlenstoffsubstitution ikosaedrischer Boratome und/oder Fehlstellen in der C-B-C-Kette erhält man die lückenlose Mischkristallreihe von B_{13}C_2 bis einschließlich B_{12}C_3

($=B_4C$). Eine lineare C_3 -Kette wird nicht beobachtet. Für Borcarbid wird im vorliegenden Text die Formel B_4C benutzt.

Die Bandbreite der Gitterkonstanten ist durch die Art der Darstellung und die Reaktionstemperatur bedingt /9/. Für das rhomboedrische System beträgt $a = 5,167 - 5,225\text{\AA}$ und $\alpha = 65^\circ 18'$; mit hexagonaler Indizierung ergibt sich für $a = 5,60 - 5,62\text{\AA}$ und $c = 12,00 - 12,12\text{\AA}$;

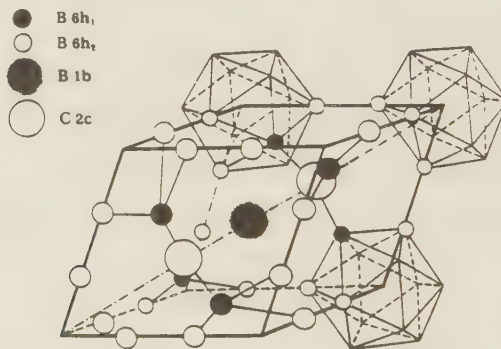


Abb.1

Rhomboedrische Elementarzelle des Borcarbids $B_{13}C_2$ /9/

Bei der Spaltung von ^{235}U durch thermische Neutronen entstehen im Mittel 2,5 neue Neutronen. Die Neutronenzahl muß auf 1 reduziert werden, um eine unkontrollierte, atomare Kettenreaktion zu vermeiden.

Die Kontrolle der Neutronenzahl erfolgt durch Steuerstäbe aus Borcarbid, die man unterschiedlich tief in den Reaktor schieben kann. Das B_4C wird zu diesem Zweck als Pulver oder gesinterter Festkörper eingesetzt, der durch eine Hülle aus ferritischem Stahl von seiner Umgebung abgeschirmt wird, um

unerwünschte Reaktionen des Carbids, die bei den im Reaktor herrschenden Temperaturen von ca. 873K eintreten können, zu verhindern.

Die Absorberwirksamkeit kann dem jeweiligen Reaktortyp durch Änderung

- des ^{10}B -Gehalts
- der Dichte des Sinterkörpers und
- der Zusammensetzung des Borcarbids

angepaßt werden. Im natürlichen Borisotopengemisch ist ^{10}B mit 19,9At% enthalten, der Rest ist ^{11}B . Für wirksame Neutronenabsorber wird der Gehalt bis zu 90At% B^{10} erhöht. Die Anreicherung erfolgt über einen Borfluorid-Etherat-Komplex, der zur angereicherten $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ hydrolysiert wird.

Während des ^{10}B -Abbrands entstehen hauptsächlich ^4He , ^3T und ^7Li gemäß Abb.2. Die (n,α) -Reaktion (1) findet am häufigsten statt. Im Gegensatz hierzu ist die $(n,2\alpha)$ -Reaktion (5) etwa 700mal seltener. Reaktion (3) kann infolge der hohen Schwellenenergie und des sehr geringen Einfangquerschnitts vernachlässigt werden.

Tritium mit einer Halbwertszeit von 12,346a und die Neutroneneinfangprodukte He und Li bewirken eine Veränderung des B_4C -Gitters /3/, /10/-/16/. Die a-Achse verlängert sich um 0,025Å, die c-Achse verkürzt sich um 0,07Å. Daraus ergibt sich eine Zunahme des Volumens der Elementarzelle um $\approx 0,24\%$. Bei der Bestrahlung von Borcarbid entstehen darüber hinaus zahlreiche Mikrorisse und Poren, so daß das Volumen der B_4C -Tabletten bis zu 1,35% zunimmt /12/.

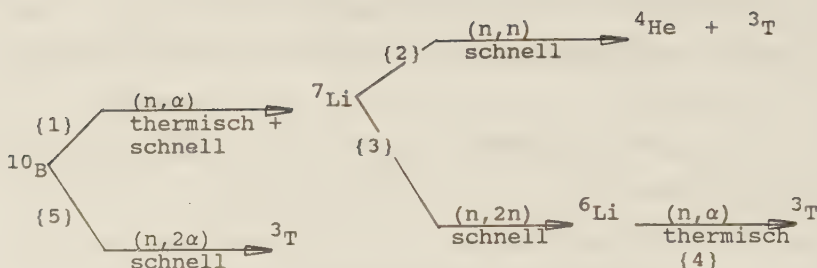


Abb.2

Reaktionen des ^{10}B -Isotops beim Einfang schneller ($\geq 10^5 \text{ eV}$) und thermischer ($0,025 \text{ eV}$) Neutronen /148/

Aus diesem Grund und um die Reaktorsicherheit zu gewährleisten werden die Steuerstäbe ab einem gewissen ^{10}B -Abbrand ausgetauscht.

Der finanzielle Aufwand der ^{10}B -Anreicherung, der geringe Borabbrand, die hohen Endlagerungskosten der Regelstäbe, sowie ökologische Erwägungen fordern die Entwicklung eines Recyclingverfahrens für Borcarbid.

Ziel ist die Abtrennung von noch verbliebenem ^{10}B -Isotop zusammen mit sich nicht verbrauchendem Isotop ^{11}B . Das Bor soll als nicht radioaktive, chemische Verbindung, insbesondere als Bortrioxid B_2O_3 der normalen industriellen Weiterverarbeitung zugeführt werden können.

2 PROBLEMSTELLUNG UND KENNTNISSTAND DER LITERATUR

2.1 Problemstellung

Zur Wiedergewinnung des verbliebenen Borisotops ^{10}B aus den ausgewechselten Regelstäben muß es von den, bei Einsatz im Kernreaktor entstandenen, Verunreinigungen abgetrennt werden.

Dafür kommen im Prinzip folgende Reinigungsmethoden in Frage:

- Reinigung durch Zonenschmelzen

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Borcarbid (m.p. = 2723K) ist dieses Verfahren sehr energieaufwendig. Zusätzlich bereitet die Abtrennung von radioaktivem ^{14}C Schwierigkeiten.

- Reinigung durch Ausheizen

Die vollständige Freisetzung der entstehenden Gase ist infolge teilweiser chemischer Bindung (z.B.: -C-T-C- /16/) nicht unbedingt gewährleistet /7/ (siehe auch Text).

- Reinigung durch Umkristallisation

Für Borcarbid sind keine Lösungsmittel bekannt, die im technischen Maßstab einzusetzen sind.

- Reinigung durch Überführung in eine andere Borverbindung

Diese Methode erscheint am erfolgsversprechenden und ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

In Abb.3 ist der Kreisprozeß zur Refabrikation von Borcarbid schematisch wiedergegeben. Ausgangsmaterial ist pelletförmiges B_4C . Nach Einsatz im Kernreaktor ist das Carbid brüchig und mit den Reaktionsprodukten der Neutronenein-

fangreaktion kontaminiert. Die mechanische Zerkleinerung in einer Mühle und eventuelles Ausheizen führen zu einer teilweisen oder völligen Freisetzung gasförmiger Verunreinigungen. Die ^4He - und ^3T -Abgabe ist material-, abbrand- und temperaturabhängig und läßt sich nicht durch Angabe eines Mittelwertes beschreiben /3/, /10/, /16/-/21/. Nach REINMUTH et al. /2/ wird Tritium oberhalb von 1173K vollständig abgegeben und unterhalb 873K fast ganz zurückgehalten. Das so vorliegende, pulvrige Borcarbid soll in eine Borverbindung übergeführt werden, aus der sich reines B_2O_3 , das Edukt der B_4C -Synthese, herstellen läßt. In Hinblick auf eine industrielle Nutzung werden an das Verfahren zur Aufarbeitung die folgenden Anforderungen gestellt:

- 1) In der heißen Zelle soll möglichst wenig Wärme und wenig Apparate-Schrott anfallen /22/.
- 2) Die Menge an verwendeten, eventuell ebenfalls zu entsorgenden Chemikalien ist gering zu halten.
- 3) Das wiedergewonnene $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ soll billiger sein als neues Bortrioxid.

Die vorliegende Arbeit setzt bei der chemischen Auflösung des B_4C -Gitters ein. Hierzu werden die Untersuchungen mit industriellem, pulverförmigen Borcarbid durchgeführt.

Die physikalische Fragestellung, wie beispielsweise die Freisetzung von ^3T und ^4He , wird im Rahmen dieser Arbeiten nicht berücksichtigt.

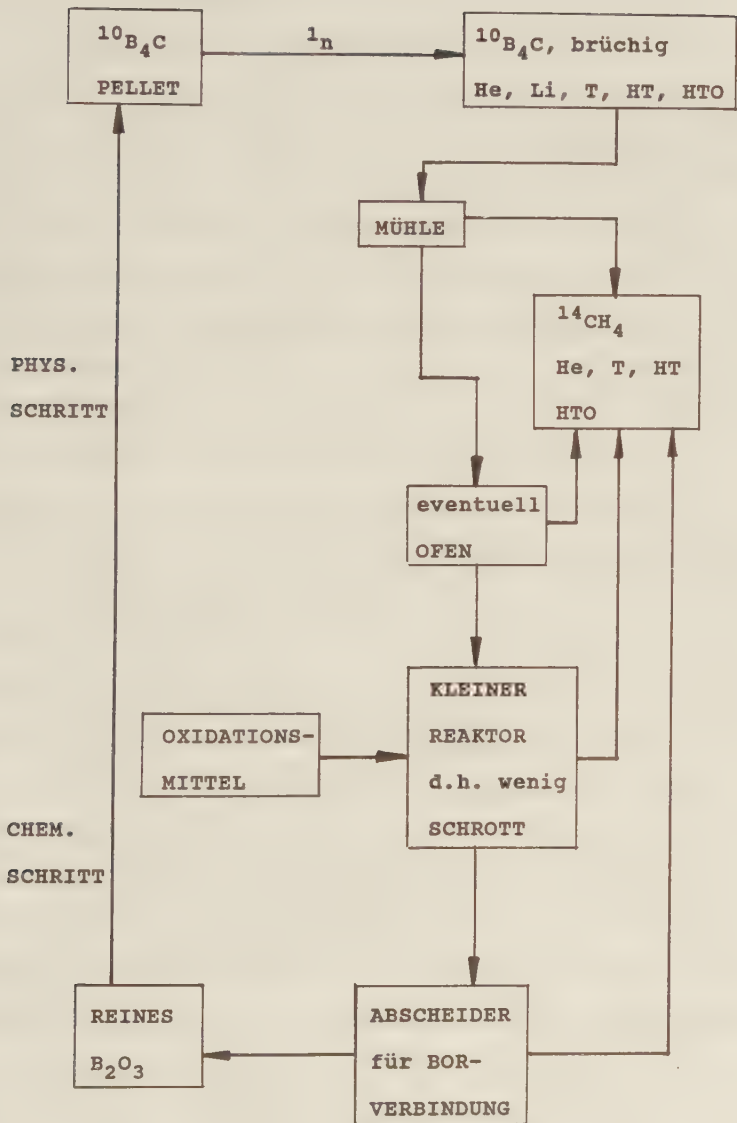


Abb.3

Fließschema zur Refabrikation von Borcarbid

2.2 Diskussion der bisher in der Literatur beschriebenen Aufschlußmethoden für Borcarbid

B_4C ist ein äußerst inerte, chemisch indifferente, nicht flüchtiger und hitzebeständiger Werkstoff. Im Hinblick auf die Wiederaufarbeitung des Carbids ist eine chemische Umsetzung nur dann sinnvoll, wenn das Reaktionsprodukt weniger refraktär ist, eine geringere chemische Resistenz zeigt und eine einfache Überführung in B_4C gestattet.

In Abb.4 ist das Auftreten von Borverbindungen im Periodensystem dargestellt. In die Tabelle nicht aufgenommen wurden feste Lösungen in β -rhomboedrischem Bor wie z.B.: ScB_{28} , sowie die Metallborate der I-, II-, III-Hauptgruppe und der Nebengruppen.

Es zeigt sich, daß nur Borane, Boroxide, Borsulfide und die Bortrihalogenide relativ leicht lösliche Verbindungen darstellen. Die Borane scheiden infolge ihrer Giftigkeit und leichten Entzündlichkeit und der damit verbundenen schwierigen Handhabung aus. Von den Bortrihalogeniden ist BCl_3 durch Chlorierung von B_4C mit Cl_2 bei hohen Temperaturen noch am leichtesten zugänglich /23/. BF_3 entsteht durch Umsetzung von B_4C mit F_2 /24/. Das Arbeiten mit gasförmigem oder flüssigem F_2 ist in den herkömmlichen Laborapparaturen nicht möglich. Somit ist nur bei enormen Vorzügen gegenüber anderen Aufschlußverfahren an eine solche Umsetzung zu denken. Hiermit bleiben noch Verfahren zur Darstellung von Borsulfiden und Boroxiden zu untersuchen.

Die Synthese der entsprechenden Verbindungen aus Borcarbid wird durch dessen Resistenz gegen Säuren, Laugen und

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a
Borane														
Li ₃ B ₆	Be ₂ B ₆									B	BCl ₃	BN	B ₂ O ₃	BF ₃
a b 3 4 1 6	a b 6 1 2 1 1 2 1 6 1 12										a b 12 1 13 3 12 3		a b 1 1 2 2 2 3 1 2 1 3 12 2	
Na ₃ B ₆	Mg ₂ B ₆									Al ₃ B ₆	Si ₂ B ₆	S ₂ B ₆	Se ₂ B ₆	BrCl ₃
a b 1 6 1 16	a b 1 2 1 4 1 6 1 7 1 12									a b 1 2 1 12	a b 12 2 12 3	a b 12 2 1 1	a b 12 2 1 1 2 2 2 3 1 2 2 6	
K ₃ B ₆	Ca ₂ B ₆	Sc ₂ B ₆	Ti ₂ B ₆	V ₂ B ₆	Cr ₂ B ₆	Mn ₂ B ₆	Fe ₂ B ₆	Co ₂ B ₆	Ni ₂ B ₆				B ₂ As ₂	BB ₃
a b 1 4 1 6	a b 1 2 1 12	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 5 1 6 1 3 1 4 1 2 1 2	a b 1 1 1 5 1 3 1 4 1 2 1 4	a b 1 1 1 3 1 4 1 2 1 4	a b 1 1 1 1	a b 1 1 1 2 1 1	a b 1 1 1 2 1 3 1 1				a b 12 2 13 2 1 1	a b 1 1 2 3 1 2
	Sr ₂ B ₆	Y ₂ B ₆	Zr ₂ B ₆	Nb ₂ B ₆	Mo ₂ B ₆	Ta ₂ B ₆	Ru ₂ B ₆	Rh ₂ B ₆	Pt ₂ B ₆					BI ₃
	a b 1 2 1 4 1 6 1 12 1 68	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12	a b 1 2 1 12					
	Ba ₂ B ₆	La ₂ B ₆	Hf ₂ B ₆	Ta ₂ B ₆	W ₂ B ₆	Re ₂ B ₆	Os ₂ B ₆	Ir ₂ B ₆	Pt ₂ B ₆					
	a b 1 3 1 4 1 6	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2	a b 1 1 1 2					

Abb. 4

Auftreten von Borverbindungen im Periodensystem

viele andere aggressive Substanzen erschwert. Wässrige Lösungen der Mineralsäuren und Alkalien greifen das refraktäre Carbid praktisch nicht an. Gegen organische Verbindungen ist es völlig inert. Lediglich alkalische Schmelzen lösen das B_4C -Gitter auf /9/. Schwefel, Phosphor, Brom und Jod reagieren bis 1473K nicht /25/. Von Luft bzw. Sauerstoff wird B_4C bis 1473K nur teilweise unter Bildung einer B_2O_3 -Schutzschicht angegriffen. Wasserdampf oxidiert B_4C auch erst bei Temperaturen oberhalb 1373K merklich.

Diese chemische Reaktionsträgheit führt bei der Suche nach einem geeigneten Recyclingverfahren zu Schwierigkeiten.

In der Literatur sind bisher nur die in Tab.I aufgelisteten, analytischen Methoden zur Auflösung carbidischer Borverbindungen beschrieben.

Bei den Aufschlüssen Nr.1 bis Nr.9 entstehen die entsprechenden Borate. Sauerstoff, aus den sich bei Erhitzen zersetzenden Salzen und/oder aus der Luft, oxidiert B_4C zu B_2O_3 . Dieses bildet mit den jeweiligen Metalloxiden Alkali- bzw. Erdalkaliborate. Die Nachteile der Carbonataufschlüsse sind die großen Mengen an Aufschlußagens, die begrenzte Probenmenge, sowie die lange Reaktionszeit (je nach Probenart, Korngröße, Sinterkörper, 4 bis 6h). Bei Verwendung saurer Schmelzen verkürzt sich die Reaktionsdauer auf 2,5h für 300mg Probe und 50g Kaliumpersulfat. Um die oxidierende Wirkung zu verbessern, wird häufig Alkalinitrat als Oxidationsmittel zugesetzt.

Tab.I

Aufschlußmethoden carbidischer Borverbindungen nach Literaturangaben

Nr. Aufschlußmethode		Literatur
1	Na_2CO_3 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KNO}_3$	/26/, /27/, /28/, /29/, /30/ /31/
2	$\text{Na}_2\text{O}_2 - \text{NaOH}$	/32/
3	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	/27/, /33/, /34/
4	CaO	/32/, /35/, /36/, /37/
5	BaCO_3	/32/, /36/, /37/
6	MgO	/32/
7	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaO}$	/35/
8	$\text{BaCO}_3 - \text{CaO}$	/35/
9	$\text{NaOH} - \text{NaNO}_3$	/38/
10	KIO_4	/39/
11	$\text{HNO}_3 - \text{KBr}$	/10/
12	Cl_2	/46/
13	Pyrohydrolyse	/29/, /34/, /40/, /41/, /42/, /43/, /44/, /45/

Bor muß bei all diesen Aufschlüssen erst durch einen weiteren Arbeitsschritt aus den Boraten eliminiert werden.

Zusätzlich fallen, da mit deutlichem Überschuß an Oxidationsmittel gearbeitet wird, große Mengen verbrauchter Aufschlußagenzien an. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Handhabung der teilweise stark spritzenden, hochaggressiven Schmelzen dar. Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung mit CaO oder MgO (Nr.4 und Nr.6) als Festkörperreaktion. Die Produkte sind aber auch hier schwer aufzuarbeitende Borate. Die Aufschlüsse mit Salpetersäure (Nr.11) bzw. Chlorgas (Nr.12) erfordern einen apparativen Mehraufwand um die hochgiftigen Stickoxide bzw. Chlorverbindungen und überschüssiges Chlor zu binden. Schließlich muß BCl_3 noch hydrolysiert werden, wobei zusätzlich noch eine große Menge an HCl anfällt. Die Pyrohydrolyse (Nr.13) carbidischer Borverbindungen ist infolge der Ausbildung einer Oxidationsschutzschicht aus B_2O_3 erst bei Temperaturen über 1373K möglich.

Bei der Überprüfung dieser konventionellen Aufschlußverfahren (Anhang: 6.1 Untersuchung zur Oxidationsempfindlichkeit von B_4C in Salzschnmelzen) genügte keine Methode den unter 2.1 genannten Anforderungen.

Das Ausgangsprodukt der B_4C -Synthese, Bortrioxid, bildet sich bei der Umsetzung von B_4C mit Sauerstoff /24/.



Die Oxidationsempfindlichkeit von Borcarbid ist abhängig von der Korngröße und den Sinterbedingungen. Korrosion durch Luft tritt bei 973K-1073K /47/, /48/ bzw. 1173K-1273K

/24/ auf. Nach LITZ und MERCURI /49/ findet der Angriff von Luft bei 723K und von Wasserdampf bereits bei 523K statt (0,02% Oxidationsrate nach 100h). Im Gegensatz hierzu wird nach ARABEI et al. /47/ B_4C von Luft erst oberhalb 1373K oxidiert. Im Sauerstoffstrom beginnt die Oxidation je nach Probenvorbehandlung und Probengestalt ab 776K /50/, 788K /51/, 873K /52/, /53/, wird bei 973K /53/ stärker und setzt deutlich zwischen 1473K und 1573K ein /52/, /53/. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch bei niedrigeren Temperaturen nach anfänglich rascher Reaktion durch den sich bildenden, zähflüssigen B_2O_3 -Überzug stark herabgesetzt. Die geringe Sublimationsgeschwindigkeit von B_2O_3 führt schließlich erst bei Temperaturen größer 1473K zur merklichen Oxidation von B_4C . Infolge der langsamen Umsetzungsgeschwindigkeit ist die Verbrennung von B_4C für ein Recyclingverfahren ungeeignet.

Dieses Verhalten erklärt auch die Tatsache, daß in der Literatur kein derartiges Aufschlußverfahren beschrieben wird.

Gelingt es jedoch, die passivierende B_2O_3 -Schicht während der Reaktion von der Carbidoberfläche zu entfernen, verläuft die Umsetzung aufgrund der ursprünglich geringen Beständigkeit gegen Sauerstoff und Wasser quantitativ.

Die folgenden Möglichkeiten zum Transport des Schutzoxids von der Eduktoberfläche sind zu diskutieren:

1) Sublimation

Die Erhöhung der Sublimationsgeschwindigkeit läßt sich nur durch Temperatursteigerung bewirken.

(Dampfdruck von B_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur:

11,0 $\times 10^{-4}$ bar bei 1473K

1,6 $\times 10^{-2}$ bar bei 1673K /54/;

0,398 $\times 10^{-5}$ bar bei 1409K

10,6 $\times 10^{-5}$ bar bei 1610K /55/;

0,505 $\times 10^{-5}$ bar bei 1436K

10,77 $\times 10^{-5}$ bar bei 1584K /56/;)

2) Transport über die Gasphase

B_2O_3 setzt sich mit Wasserdampf zur flüchtigen Metaborsäure HBO_2 um /57/-/61/. Diese Eigenschaft nutzt man beispielsweise bei der pyrohydrolytischen Verdampfungsabtrennung von Bor aus Kernbrennstoffen /62/ oder silikatischem Material /63/, /64/. Anwendung findet diese Umsetzung jedoch erst bei Temperaturen im Bereich von 1373K-1573K.

3) Zerstörung der Schutzschicht durch chemische Reaktion

Reaktionen dieser Art liegen bei den alkali- und erdalkali-boratbildenden Aufschlüssen vor. Das entstehende B_2O_3 löst sich durch Verbindungsbildung mit den Metalloxiden von der Oberfläche und ermöglicht eine relativ schnelle Oxidation. Die Nachteile dieser Borate wurden bereits erörtert (S.15).

4) Zerstörung der Schutzschicht ohne chemische Umsetzung Bortrioxid zeichnet sich durch eine starke Glasbildungstendenz mit anderen Oxiden aus. Bei 1473K verhält es sich wie ein Lösungsmittel /65/. Läßt sich jedoch eine Substanz finden, die gegen B_2O_3 -Schmelzen ausreichend inert jedoch benetzbar ist und so durch Verdünnung zu einer erheblichen Reduzierung der B_2O_3 -Menge auf den Borcarbidkörnern führt, ist die vollständige Oxidation des Carbids auch unterhalb 1473K möglich.

Die unter Punkt 4) beschriebene Möglichkeit wird in der vorliegenden Arbeit diskutiert und untersucht.

2.3 Reaktion von B_2O_3 mit Metalloxiden

Die hohe Affinität von Bor zu Sauerstoff bildet die Grundlage der umfangreichen Chemie der Borate und der verwandten Oxokomplexe. Das wichtigste Oxid ist das Boroxid B_2O_3 (m.p.=723K; b.p.(extrapol.)=2323K). Es ist eine schwerkristallisierende Substanz, in der Bor und Sauerstoff trigonal planare Bindungen mit sp^2 -Orbitalhybridisierung /66/ und einer Bindungsenergie von ca. 515 kJ mol^{-1} eingehen. Diese planaren BO_3 -Dreiecke stellen die Struktureinheit in glasigem B_2O_3 dar, wobei die BO_3 -Einheiten durch zweibindige O-Atome derart verknüpft sind, daß ein ausgedehntes zufällig geordnetes dreidimensionales Netzwerk entsteht (Abb.5).

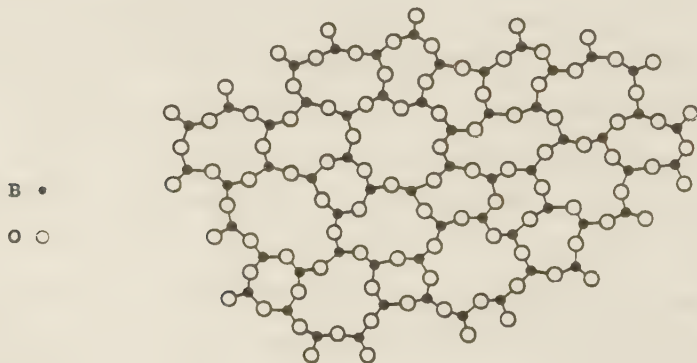


Abb.5

Atomanordnung in glasigem B_2O_3 /68/

Zwischen 600K und 723K erweicht amorphes B_2O_3 unter Bildung einer extrem viskosen Flüssigkeit, die selbst bei

1273K eine doppelt so große Viskosität wie Glycerin besitzt. Bei Temperaturen $> 723\text{K}$ wird die Netzwerkstruktur unter Aufbrechen der B-O-Bindungen und Bildung polarer B=O -Gruppen langsam zerstört /67/.

Es existieren jedoch auch Oxoverbindungen von Bor mit tetraedischer sp^3 -Orbitalhybridisierung und einer Bindungsenergie von $\text{ca. } 397\text{kJmol}^{-1}$.

Damit wird auch die starke Tendenz zur Ausbildung wasserfreier oder hydratisierter Borate in kristalliner oder amorpher Form verständlich /150/. Diese bilden zyklische oder lineare Polymere, die durch Verknüpfen von BO_3 - und/oder BO_4 -Einheiten über gemeinsame O-Atom entstehen /69/.

Flüssiges Bortrioxid löst Phosphate, Silicate, Borate und Metalloxide, letztere unter Bildung charakteristisch gefärbter Boratgläser. Zusammen mit dem Lewis-Säure-Charakter ist die hohe Dielektrizitätskonstante und das Dipolmoment für die ausgezeichneten Fluxeigenschaften von B_2O_3 gegenüber Metalloxiden verantwortlich. Daraus resultiert auch die Verwendung von Borsäure, Bortrioxid und Boraten als Aufschlußmittel /70/. Unterschiedlich resistente Verbindungen, wie z.B.: Sand /71/, Aluminiumsilikate, Titanit, Turmalin /72/ und Korund /73/, können in eine lösliche Form übergeführt werden. Die in Tab.II aufgelisteten B_2O_3 -Metalloxidsysteme sind in der Literatur bekannt /65/, /74/.

Tab.II

 B_2O_3 - Metalloxid - Systeme nach /65/, /74/

System	Metall M
B_2O_3 - MO	M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Eu
$x B_2O_3$ - $y M_2O$	M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Cu, Ag
B_2O_3 - M_2O_3	M = Sc, Y, La, Ti, V, Cr, Mn, Fe Rh, Ce, Pr, Nd, Sm
B_2O_3 - MO_2	M = Ge, Sn, Th, Ti, Te, Zr, Hf, U
B_2O_3 - M_2O_5	M = Ta

Die Auflistung dieser Systeme zeigt, daß kein B_2O_3 - CeO_2 bekannt ist. Lediglich für das sauerstoffärmere Ce_2O_3 existieren drei Boratmodifikationen vom Typ B_2O_3 - Ce_2O_3 und die Verbindung $3B_2O_3$ - Ce_2O_3 . Nach WEIDELT /75/, /76/ erhält man Cermetaborat $Ce(BO_2)_3$ durch Aufschmelzen von Borsäure mit CeO_2 bei $T > 1473K$. Glühen der analogen Mischung bei 1273K führt zu keiner Boratbildung. Cerorthoborat $CeBO_3$ wird durch 30stündigen isothermen Abbau von $3B_2O_3$ - Ce_2O_3 bei $\approx 1800K$ dargestellt. KHODAKOV et al. /77/ beobachten ebenfalls keine Verbindungsbildung zwischen den beiden Oxiden im Temperaturbereich 1373K-1573K.

Das am leichtesten zugängliche und stabilste Ceroxid ist das Cer(IV)-oxid mit Flußspatstruktur Struktur (Abb.6).

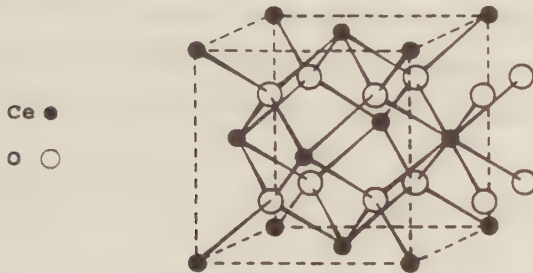
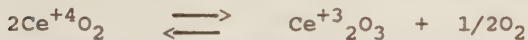


Abb.6

Struktur von kubischem CeO_2

Das Seltenerdoxid zeichnet sich nicht nur durch chemische Inertheit gegen flüssiges Bortrioxid unterhalb 1273K aus, sondern es besitzt zudem einen Schmelzpunkt oberhalb 2873K /78/ und eine hohe Sauerstoffbeweglichkeit. Der Koeffizient der Selbstdiffusion D_0 von O^{2-} beträgt $D_0 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /79/, /80/. Im Gleichgewicht



ist Cerdioxid an Luft bis 2873K stabil. Unter reduzierenden Bedingungen (H_2) geht CeO_2 in CeO_{2-x} mit Defektfluoritstruktur über, wobei sich für je zwei Ce^{4+} -Ionen, die zu Ce^{3+} -Ionen reduziert werden, eine Anionenleerstelle bildet /81/-/89/. Den leichten Oxidationsstufenwechsel $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ ($\epsilon_0 = +1,44\text{V}$; (1M H_2SO_4)) nutzt man auch bei der katalytischen Umsetzung von Essigsäure zum Keton /80/ oder in der Analytik bei der Cerimetrie.

Auf der Grundlage der unter 2.2 (Diskussion der bisher in der Literatur beschriebenen Aufschlußmethoden für Borcarbid) getroffenen Aussagen über die Erhöhung der Oxidationsempfindlichkeit von B_4C durch Zugabe eines inerten Verdünnungsmittels wird die CeO_2 -unterstützte Umsetzung von B_4C unter oxidierender Atmosphäre analysiert¹.

¹ Vergleichende Untersuchungen bei Ersatz des Cerdioxids durch La_2O_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 und WO_3 zeigten, daß sich hauptsächlich Borate in einer Festkörpereaktion bilden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren dabei für Ta_2O_5 und WO_3 am höchsten (siehe S.134).

3 DIE KINETIK DER CERDIOXIDUNTERSTÜTZTEN OXIDATION VON BORCARBID

Borcarbid wird dank seiner Oxidationsresistenz bei hohen Temperaturen auch als Komponente in Hochtemperaturcermets verwendet. Das Oxidationsverhalten hängt dabei stark vom Material und der Natur der sich ausbildenden Oxidschicht ab. Je nachdem ob das entstehende Produkt fest oder flüssig ist oder teilweise verdampft, erfolgt partielle oder vollständige Auflösung der Substanz.

Unter dem Gesichtspunkt der Erhöhung der Oxidationsempfindlichkeit von B_4C wird der Einfluß von Cerdioxid auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion untersucht.

Um ein detailliertes Bild über den Oxidationsverlauf zu erhalten sind Kenntnisse über

- Umsatzraten und Kinetik
- Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Reaktion und
- Zusammensetzung, Struktur und Wachstumsmechanismus der Reaktionsprodukte

notwendig /90/-/98/.

Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wird der zeitliche Verlauf der B_4C -Oxidation bei Temperaturen von 973K bis 1173K, bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,2bar bis 1,0bar und in Pulvermischungen von $B_4C:nCeO_2$ mit $n=0,1,2,3$ bestimmt.

3.1 Experimentelles

3.1.1 Materialien

Borcarbid B_4C	Tetrabor F220 Elektroschmelzwerk Kempten durchschnittliche Teilchengröße: $87\mu m$
Cerdioxid CeO_2	Fa. Fluka, puriss., gegläht durchschnittliche Teilchengröße: $10\mu m$
Argon Ar	Fa. Linde, Reinheit: 4.8
Sauerstoff O_2	Fa. Linde, Reinheit: 4.5
Tiegelmaterial:	Pt; $V=3,1ml$ Al_2O_3 : Al23, 99,7% Al_2O_3 ; $V=0,7ml$ ZrO_2 : 89% ZrO_2/Y_2O_3 ; $V=3,2ml$

3.1.2 Apparatives

Borcarbid wird durch Erhitzen an Luft ($p_{O_2}=0,2bar$) bzw. in $Ar-O_2$ -Atmosphäre oxidiert. Die Umsetzungen an Luft erfolgen in einem Muffelofen (Fa. Heraeus, Nenntemperatur: $1273K$). Zur Oxidation in $Ar-O_2$ -Mischungen variabler Zusammensetzung verwendet man die in Abb.7 dargestellte Apparatur. Die Proben werden in Al_2O_3 -Tiegeln vorgelegt und anschließend in einem Quarzreaktor durch einen elektrisch gesteuerten Rohrofen erhitzt. Je nach Versuchsbedingung werden Argon und Sauerstoff wahlweise einzeln oder als Gemisch über die Proben im Rohrofen geführt.

3.1.3 Versuchsdurchführung

Borcarbid wird, um oberflächlich anhaftende H_3BO_3 zu entfernen, mit H_2O dest. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfritten wäscht man den Filterkuchen mit MeOH , trocknet bei 423K und bewahrt das so behandelte B_4C im Exsikkator auf.

Für die kinetischen Messungen wird B_4C mit CeO_2 jeweils im Molverhältnis 1:3, 1:1, 1:0 in einem Taumelmischer homogenisiert und anschließend bei 1173K bis 973K in oxidierender Atmosphäre (O_2 +Ar oder Luft, $p_{\text{O}_2}=0,2\text{bar}$) geglüht. Als Tiegelmaterial werden für die Umsetzungen an Luft Platin- bzw. ZrO_2 -Tiegel und für die Umsetzungen im Ar- O_2 -Strom Al_2O_3 -Tiegel verwendet. Nach je 10, 20, 30, 40, 50, 60 und 120min werden die Proben abgeschreckt und die entstandenen farblosen heterogenen Festkörper 30min mit H_2O dest. bei 333K ausgelaugt. Die quantitative Borbestimmung des in der wässrigen Phase gelösten Oxidationsprodukts B_2O_3 erfolgt atomemissionsspektrometrisch.

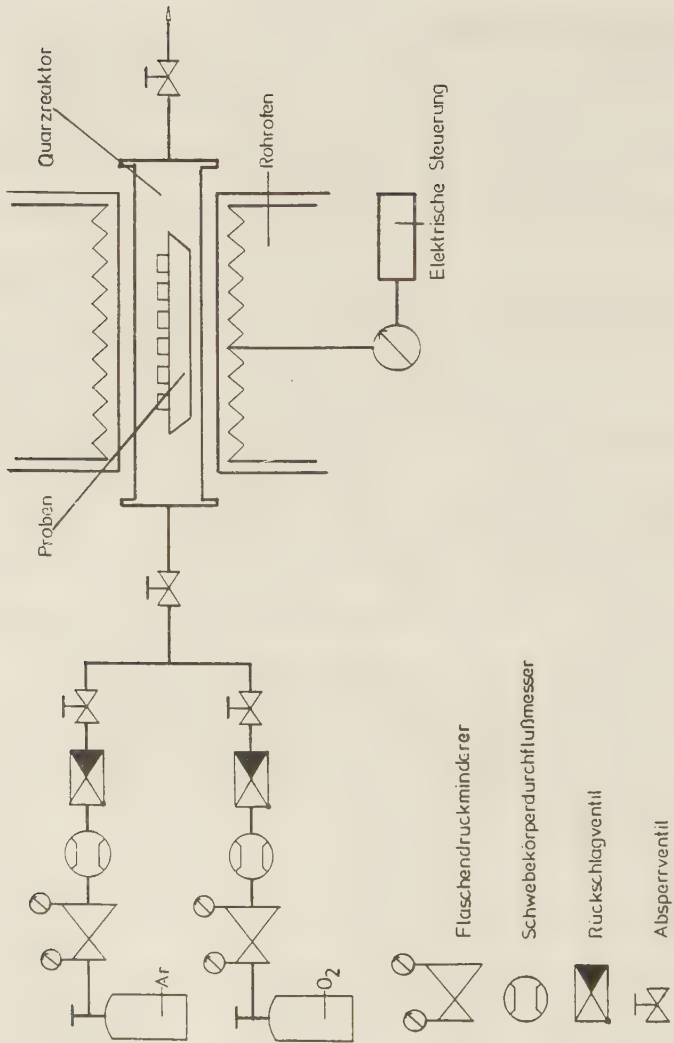


Abb. 7

Apparatur zur Oxidation von Borcarbid

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Bestimmung der Oxidationsisothermen

Die kinetischen Untersuchungen werden unter der Annahme, daß das Endprodukt der B_4C -Oxidation vollständig in der wässrigen Phase löslich ist, durchgeführt. Der zeitliche Verlauf, der unter 3.1.3 beschriebenen Versuche läßt sich somit durch chemische Analyse des Bor-Gehalts in der wässrigen Phase verfolgen². Die Reaktionsrate als relativer Massenumsatz $\Delta m ((B_4C)_{umgesetzt}/(B_4C)_{anfang})$ von B_4C an Luft bei 973K, 1073K und 1173K wird mit bzw. ohne CeO_2 -Zusatz in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die so erhaltenen Oxidationsisothermen sind in Abb.8, Abb.9 und Abb.10 dargestellt.

Bei den jeweils 3fach durchgeführten Meßreihen schwanken die Werte im Bereich von $\pm 5\%$. Die Streuung dieser Meßergebnisse liegt an der Inhomogenität der Pulverschüttungen. Die Versuchsbedingungen sind nicht immer völlig identisch und führen zu anisotroper Oxidation, da

- in Mischungen zweier Pulver die Körner statistisch verteilt und somit auch immer Anhäufungen von Partikeln ein und derselben Art vorhanden sind.

² Oxidation und wässrige Aufarbeitung lassen sich in einem Arbeitsschritt zusammenfassen. Diese sogenannte Pyrohydrolyse von B_4C in Gegenwart von CeO_2 wurde hinsichtlich ihrer technischen Anwendbarkeit untersucht. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit Schwerpunkt auf der Abtrennung von Fremdelementen ist dem Anhang 6.2 beigelegt. Zur Klärung der Wirkungsweise des CeO_2 bei der B_4C -Oxidation genügt es die unter 3.1.3 beschriebenen Versuche zu diskutieren.

- die Korngröße einen gemittelten Wert besitzt, sind kleinere bzw. größere Kristallite mit unterschiedlich reaktiver Oberfläche vorhanden.
- die Teilchen im Realfall nicht als Kugeln, sondern als Kristalle mit verschiedenen energiereichen Oberflächen vorliegen.

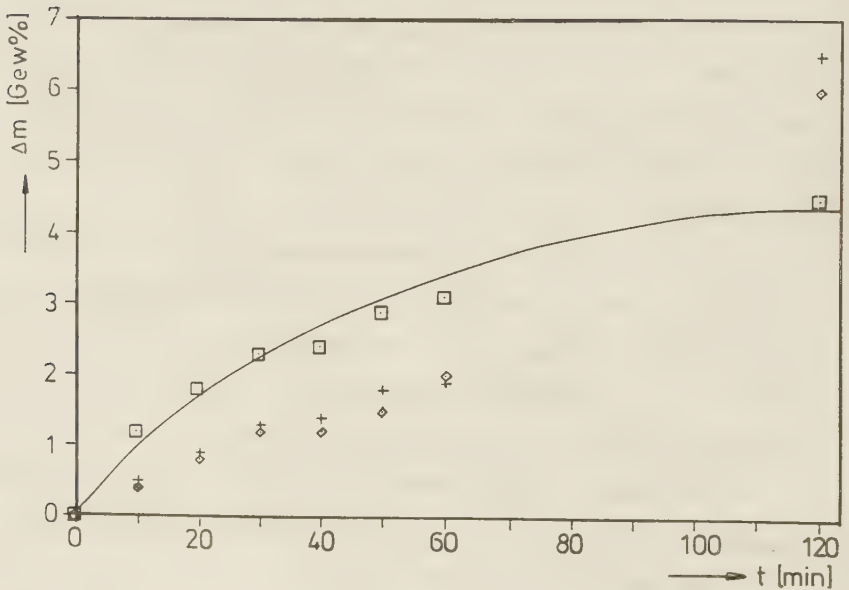


Abb. 8

Relativer Massenumsatz Δm von B_4C bei Oxidation an Luft bei 973K versus Zeit für verschiedene CeO_2 -Gehalte.

$\diamond \equiv B_4C : 3CeO_2$; $+$ $\equiv B_4C : 1CeO_2$; $\square \equiv B_4C$;

Die Diagramme liefern folgende Aussage:

Nach 60min Reaktionsdauer wird B_4C bei 973K (Abb.8) zu 3,1Gew% und B_4C mit CeO_2 im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:3 zu 1,9Gew% bzw. 2,0Gew% umgesetzt. Nach 120min Glühen ist der Umsatz von B_4C mit CeO_2 mit 6,5Gew% bzw. 6,0Gew% leicht erhöht gegenüber der Oxidationsrate von reinem Borcarbid mit 4,5Gew%.

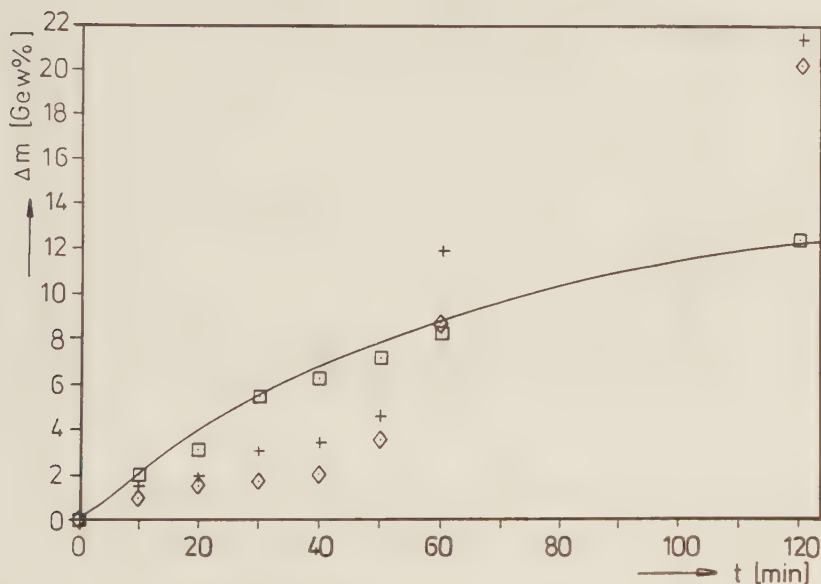


Abb. 9

Relativer Massenumsatz Δm von B_4C bei Oxidation an Luft bei 1073K versus Zeit für verschiedene CeO_2 -Gehalte.

$\diamond \equiv B_4C : 3CeO_2$; $+$ $\equiv B_4C : 1CeO_2$; $\square \equiv B_4C$;

Bei 1073K (Abb.9) ist B_4C nach 120min zu 12,3Gew% und bei Zusatz von CeO_2 (1:1/1:3) zu je 21,3Gew% bzw. 20,2Gew% oxidiert.

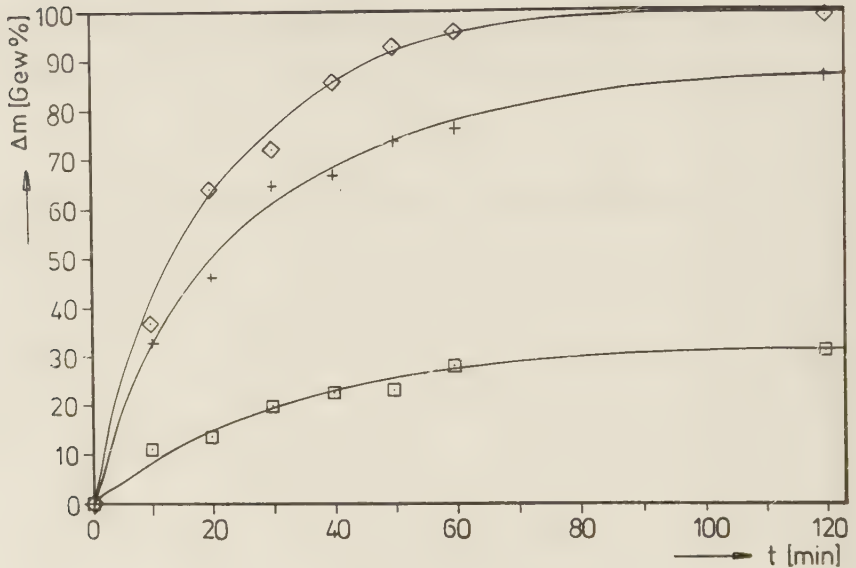


Abb.10

Relativer Massenumsatz Δm von B_4C bei Oxidation an Luft bei 1173K versus Zeit für verschiedene CeO_2 -Gehalte.

◇ = $B_4C : 3CeO_2$; + = $B_4C : 1CeO_2$; □ = B_4C ;

Erst bei 1173K (Abb.10) bewirkt CeO_2 eine signifikante Erhöhung der Oxidationsrate. Während reines Borcarbid nach 60min zu 27,7Gew% umgesetzt wird, führt der Zusatz von Cerdioxid im Molverhältnis 1:3 zu 95,6Gew% Umsatz. Nach 120min Glühen ist B_4C zu 98,4Gew% aufgelöst, im Gegensatz zu reinem Borcarbid, das nur zu 30,6Gew.% oxidiert ist.

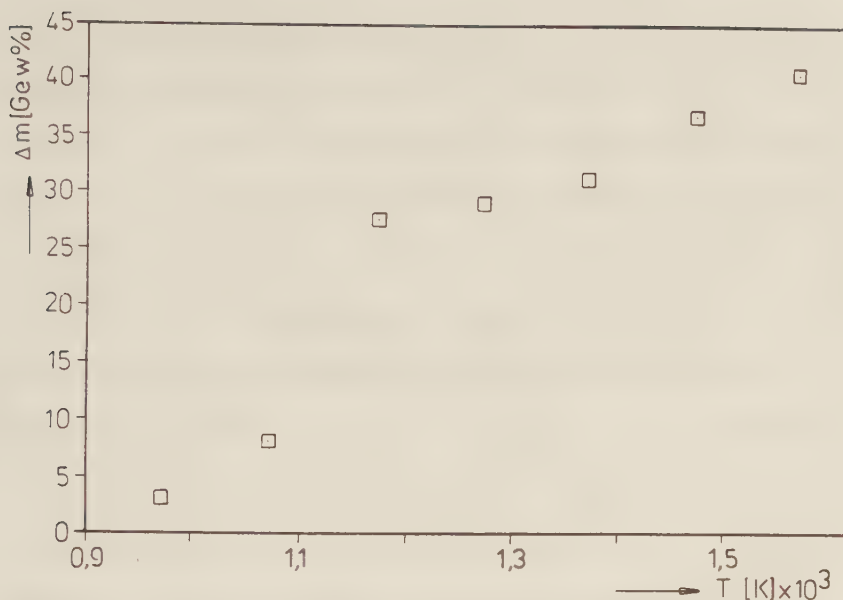


Abb.11

Oxidationsrate von B_4C in [Gew%] nach 60min Glühen an Luft in Abhängigkeit von der Temperatur.

Diese hohe Reaktionsrate ist ohne CeO_2 -Zuschlag selbst durch Temperaturerhöhung auf 1573K nicht zu erreichen. Abb.11 zeigt die Oxidationsrate von B_4C nach 60min in Abhängigkeit von der Temperatur³. Bei 1573K sind lediglich 40,7Gew% B_4C zu B_2O_3 umgesetzt.

³ Der sprunghafte Anstieg der Umsatzrate bei 1173K beruht auf der Viskositätsänderung des B_2O_3 (Kapitel 3.2.2.2).

Durch Zugabe von Cerdioxid zum System B_4C-O_2 wird die oxidationshemmende Wirkung des Bortrioxids herabgesetzt⁴. Der Umsatz von B_4C läßt sich auf das 3,5fache erhöhen. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb 1173K hat CeO_2 keinen wesentlichen Einfluß auf die Borcarbidoxidation.

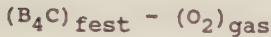
3.2.2 Diskussion der Oxidationsisothermen

B_4C wird unter oxidierenden Bedingungen zu B_2O_3 und CO_2 umgesetzt /49/, /50/, /51/, /53/. Nach HARVEY /51/ zeigt die Oxidation des Carbids zwischen 788K und 919K bei Sauerstoffpartialdrucken von $4,3 \times 10^{-2}$ bar-9,5bar parabolischen Verlauf. LITZ und MERCURI /49/ finden bis 1073K lineare Reaktionsisothermen. Schließlich wird von GOGOTSI et al. /52/ ein logarithmisches Zeitgesetz bis 1473K angegeben. Im Temperaturbereich 923K-1273K bildet sich ein glasiger Bortrioxidüberzug auf der Oberfläche, der die vollständige Oxidation verhindert. Erst nach Sublimation des Oxids ($1,608 \times 10^{-5}$ bar bei 1476K /99/) bei etwa 1473K kann weitere Umsetzung zu B_2O_3 und CO_2 erfolgen.

Die Bruttoreaktion der Borcarbidoxidation läßt sich durch die folgenden Teilvorgänge bestimmen, von denen einer der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist.

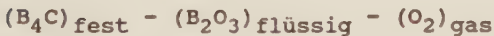
⁴ Die besten Versuchsergebnisse wurden mit einer Pulvermischung aus B_4C und CeO_2 erzielt. Andere Präparationsmethoden, wie die in situ Herstellung von CeO_2 aus $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ bzw. das Aufbringen wässriger Cernitratlösungen auf B_4C -Pulver zeigten neben einer geringeren Oxidationsrate starke Stickoxidentwicklung.

A) Phasengrenzreaktion



- 1) Diffusion von Sauerstoff zur B_4C -Oberfläche
- 2) Adsorption von Sauerstoff auf der B_4C -Oberfläche
- 3) Reaktion von B_4C zu B_2O_3 und einem "Kohlenstoffkomplex"
- 4) Diffusion des "Kohlenstoffkomplexes" durch die B_2O_3 -Schicht
- 5) Desorption von CO_2 von der B_2O_3 -Oberfläche
- 6) Diffusion von CO_2 von der B_2O_3 -Oberfläche

B) Diffusion der Reaktanten durch die Deckschicht



- 1) Diffusion von Sauerstoff zur B_2O_3 -Oberfläche
- 2) Adsorption von Sauerstoff an die B_2O_3 -Schicht
- 3) Diffusion von Sauerstoff durch das B_2O_3 -Glas
- 4) Reaktion von Sauerstoff mit B_4C zu B_2O_3 und einem "Kohlenstoffkomplex"
- 5) Diffusion des "Komplexes" durch die B_2O_3 -Schicht
- 6) Desorption von CO_2 von der B_2O_3 -Oberfläche
- 7) Diffusion des CO_2 von der B_2O_3 -Oberfläche

In der ersten Reaktionsperiode ist zunächst die Phasengrenzreaktion für die Bildungsgeschwindigkeit des Boroxids verantwortlich, unabhängig davon, ob im späteren Reaktionsablauf Phasengrenzreaktionen oder Diffusionsvorgänge für die Oxidation geschwindigkeitsbestimmend werden. Diese Phasengrenzreaktionen, die nur schwer quantitativ faßbar sind, werden im folgenden nicht betrachtet.

Nach HARVEY erfolgt der parabolische Verlauf durch "splitting" von Sauerstoff in O^{2-} auf der Boroxidoberfläche und Diffusion eines Kohlenstoffkomplexes CO^{2+} durch die Produktschicht als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Das von TAMMANN /100/, /147/ gefundene und später von PILLING und BEDWORTH /101/ empirisch bestätigte parabolische Zeitgesetz stellt nur einen Grenzfall dar. Voraussetzung für die Gültigkeit ist die Ausbildung einer porenfreien Deckschicht, die die Reaktanten räumlich voneinander trennt. Die Reaktion kann daher nur dann fortschreiten, wenn mindestens eine der Komponenten durch die Produktschicht diffundiert. Dies ist dann der Fall, wenn die Teilschritte der Borcarbidoxidation B)3) (Diffusion von Sauerstoff durch das B_2O_3 -Glas) und/oder B)5) (Diffusion des "Kohlenstoffkomplexes" durch die B_2O_3 -Schicht) geschwindigkeitsbestimmend sind.

Als Grenzfall soll an allen Phasengrenzen lokales, thermodynamisches Gleichgewicht herrschen, so daß die Konzentration der diffundierenden Spezies an den jeweiligen Kontaktflächen zeitunabhängig vorgegeben ist. Diese Annahme

gestattet die Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Konzentrationsgefälle ist, d.h. bei bekannter Konzentration an den Phasengrenzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der jeweiligen Schichtdicke Δz . Damit lautet die Gleichung für die Zunahme der Schichtdicke Δz als Maß der Diffusionsgeschwindigkeit:

$$(3.1) \quad \frac{d\Delta z}{dt} = \frac{k_T}{\Delta z} \quad k_T = \text{Tammannsche Reaktionskonstante}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung mit $z = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt:

$$(3.2) \quad \Delta z = \sqrt{2k_T t}$$

und

$$(3.3) \quad \Delta z = k_p \sqrt{t} \quad k_p = \text{Konstante des parabolischen Zeitgesetzes}$$

Aus Gleichung (3.2) und (3.3) erhält man schließlich für k_T :

$$(3.4) \quad k_T = (k_p)^2 / 2$$

Wichtig ist, daß für die Ableitung der Gleichung (3.1) keinerlei Voraussetzungen über die Natur der diffundierenden

Teilchen getroffen werden. Desweiteren ist es nicht notwendig einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten zu fordern.

Als Voraussetzung wurde oben die Bildung einer porenfreien Deckschicht postuliert. Nach PILLING und BEDWORTH läßt sich diese Forderung mit der folgenden Regel überprüfen.

$$\frac{V_{\text{Oxid}}}{V_{\text{Borcarbid}}} = A$$

$A \leq 1$; poröse Deckschicht
 $A = 1$; porenfreie Deckschicht
 $A \geq 1$; keine festhaftende Oxidschicht

Wenn das Volumen des gebildeten Oxids kleiner ist als das Volumen des verbrauchten Edukts, entsteht eine poröse Deckschicht. Sind die entsprechenden Volumina gleichgroß, so ist die Oxidschicht porenfrei. Ist das Volumen des Oxidationsprodukts deutlich größer, so kann je nach Substanz ein plastisches Fließen oder gar Abplatzen der Oxidschicht stattfinden.

Die Berechnung des PILLING-BEDWORTH-Verhältnisses für $B_4C-B_2O_3$ liefert das folgende Ergebniss:

1) Volumen von B_2O_3

$$V_{B_2O_3} = \frac{2MG(B_2O_3)}{\delta(B_2O_3)}$$

MG = Molekulargewicht
 δ = Dichte

Das Volumen von Bortrioxid in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tab.III aufgelistet.

2) Volumen von Borcarbid

$$\begin{aligned}
 V_{B_4C} &= MG(B_4C) / \delta(B_4C) \\
 &= 22,12 \text{ cm}^3 \qquad \delta = 2,50 \text{ g cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

3) Pilling-Bedworth-Verhältnis

$$A = \frac{V_{B_2O_3}}{V_{B_4C}}$$

Das Pilling-Bedworth-Verhältnis für die Oxidation von Borcarbid zu B_2O_3 und CO_2 ist in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb.12) in Tab.III angegeben.

Tab.III

Volumen von B_2O_3 und B_4C in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Oxidation von Borcarbid zur Berechnung des Pilling-Bedworth-Verhältnisses $V(B_2O_3)/V(B_4C)$

T [K]	$V(B_2O_3)$ [cm ³]	$V(B_4C)$ [cm ³]	$\frac{V(B_2O_3)}{V(B_4C)} = A$	$\delta(B_2O_3) / 102 /$ [g cm ⁻³]
973	87,60	22,12	3,96	1,59
1073	89,28	22,12	4,04	1,56
1173	90,44	22,12	4,09	1,54
1273	91,03	22,12	4,12	1,53
1373	91,63	22,12	4,14	1,52
1473	92,24	22,12	4,17	1,51
1573	92,85	22,12	4,20	1,50

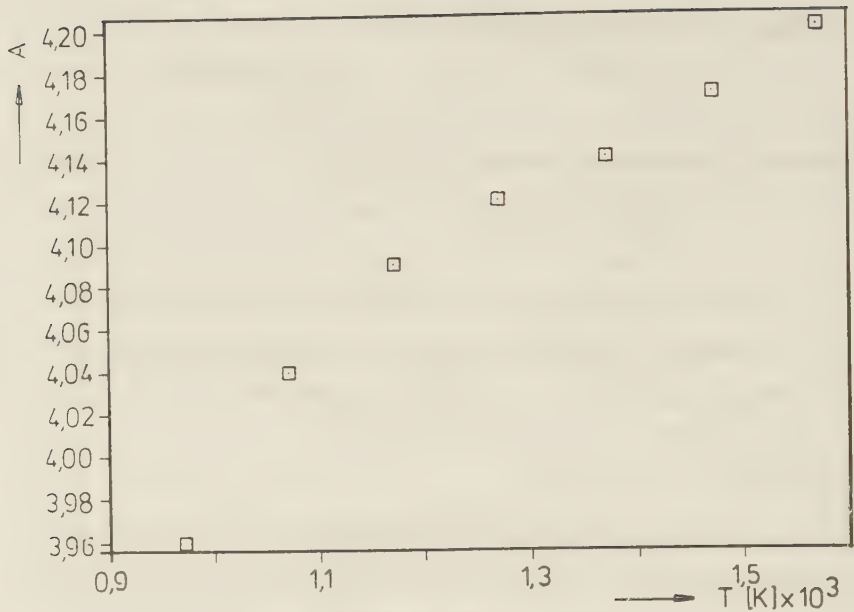


Abb.12

Pilling-Bedworth-Verhältnis A für die Oxidation von B_4C zu B_2O_3 und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei der Borcarbidoxidation entsteht eine Deckschicht, die in etwa das 4fache Volumen des Ausgangsvolumens einnimmt. Ein walnußgroßes Teilchen würde in ein Teilchen von der Größe einer Mandarine übergehen. Diese drastische Volumenzunahme beruht auf den großen Dichteunterschieden zwischen Carbid und Oxid. Da B_2O_3 bei Temperaturen $>723\text{K}$ zu erweichen beginnt, bildet sich ein porenfreier Oxidfilm auf

der Carbidoberfläche aus, der die Komponenten räumlich voneinander trennt.

Hiermit ist eine der Grundvoraussetzungen für den parabolischen Zeitverlauf nach TAMMANN gegeben. Die Natur der Diffusionsvorgänge ist mit dem Nachweis eines diffusionsbestimmten Reaktionsablaufs jedoch nicht geklärt.

Zur Überprüfung des Reaktionsverlaufs und zur Berechnung der Tammannschen Reaktionskonstanten k_T nach Gleichung (3.4) werden die Schichtdicken bei der Oxidation des Carbids bestimmt.

3.2.2.1 Berechnung der Schichtdicke von B_2O_3 bei der Oxidation von Borcarbid

Bei höheren Temperaturen ist keine anisotrope Oxidation der einzelnen Borcarbidpartikel feststellbar, da die Energieunterschiede der Kristallflächen zu gering sind, um zu bevorzugter Oxidation zu führen. Desweiteren liegt bei dem eingesetzten B_4C ein nahezu kugeliges Korn vor.

Annahme: Pulvermischung aus B_4C -Kugeln mit $d = 87\mu m$, die alle gleichmäßig oxidiert werden. Die Oxidschicht fließt nicht.

Modell: Eine Kugel des Ausgangsmaterials B_4C mit Radius r wird oxidiert (Abb.13a). Der Radius des nicht umgesetzten B_4C sei s (Abb.13b). Die Schichtdicke des oxidierten Carbids beträgt $y = r - s$. Das Volumen des Oxidationsprodukts entspricht dem 4fachen Volumen des Edukts; somit nimmt die Schichtdicke entsprechend um Δy zu (Abb.13c). Der Umsatz der Reaktion sei x .

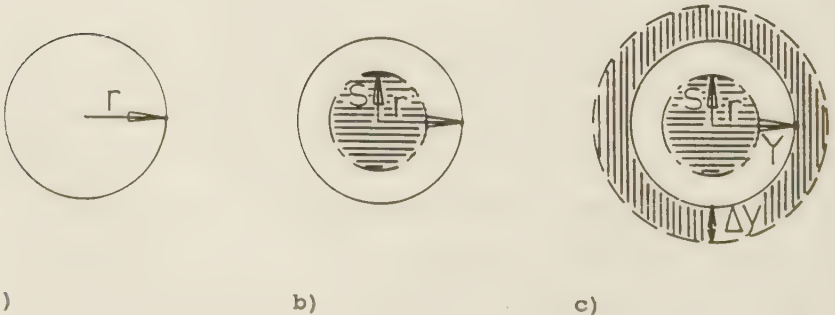


Abb.13

Modell zur isotropen Oxidation von Borcarbid

Berechnung:

1) Ausgangsvolumen V_1 für $r = 43,5 \mu\text{m}$:

$$(3.5) \quad V_1 = (4/3)\pi r^3 = 3,45 \times 10^5 \mu\text{m}^3$$

2) Volumen V_2 von nicht umgesetztem B_4C :

$$(3.6) \quad V_2 = (4/3)\pi s^3 = (1-x)(4/3)\pi r^3 = (1-x)V_1$$

3) Volumen V_3 von oxidiertem B_4C :

$$(3.7) \quad V_3 = V_1 - V_2 = xV_1$$

4) Schichtdicke y des oxidierten B_4C :

$$\text{da } V_2 = (1-x)V_1 = (4/3)\pi(r-y)^3 = (4/3)\pi r^3(1-x)$$

$$(r-y)^3 = r^3(1-x)$$

$$y = r - \sqrt[3]{r^3(1-x)}$$

ergibt sich

$$(3.8) \quad y = r - r\sqrt[3]{1-x} = r(1 - \sqrt[3]{1-x})$$

5) Schichtdickenzunahme Δy des Bortrioxids:

die Volumenzunahme V_4 des B_2O_3 ist temperaturabhängig

$$(3.9) \quad V_4 = 3,96V_3 \quad T = 973\text{K}$$

$$V_4 = 4,04V_3 \quad T = 1073\text{K}$$

$$V_4 = 4,09V_3 \quad T = 1173\text{K}$$

somit ergibt sich für die Schichtdickenzunahme Δy

$$\text{aus } V_4 = (4/3)\pi(r + \Delta y)^3 - (4/3)\pi s^3$$

$$\text{und } V_4 = (4/3)\pi(r + \Delta y)^3 - V_2$$

$$(3.10) \quad \Delta y = \sqrt[3]{(V_4 + V_2) / ((4/3)\pi)} - r$$

- 6) Die Gesamtschichtdicke z für eine starre Kugelschale beträgt:

$$(3.11) \quad z = y + \Delta y$$

Die mit Hilfe der Gleichungen (3.5) mit (3.11) berechneten Schichtdicken z sind in den Tab.IV/1 mit Tab.IV/3 zusammengefaßt. Geht man davon aus, daß die Dicke der Oxidschicht nicht von CeO_2 beeinflußt wird, läßt sich die Berechnung unter den bereits getroffenen Annahmen auch für die Oxidation im System $\text{B}_4\text{C}-3\text{CeO}_2-\text{O}_2$ durchführen (Tab.IV/4).

Ermittlung der B_2O_3 -Schichtdicke bei der Oxidation von B_4C

bei 973K

t[min]	Umsatz x	$V_1[\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_2[\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_3[\mu m^3]$ $\times 10^3$	y[μm]	$V_4[\mu m^3]$ $\times 10^4$	$\Delta y[\mu m]$	z[μm]
Gl.		(3.5)	(3.6)	(3.7)	(3.8)	(3.9)	(3.10)	(3.11)
10	0,012	3,45	3,41	4,1	0,17	1,62	0,59	0,76
20	0,018	3,45	3,39	6,2	0,26	2,46	0,86	1,12
30	0,023	3,45	3,37	7,9	0,35	3,13	1,05	1,40
40	0,024	3,45	3,37	8,3	0,35	3,29	1,11	1,46
50	0,029	3,45	3,35	10,0	0,44	3,96	1,30	1,74
60	0,031	3,45	3,34	10,7	0,44	4,24	1,37	1,81
120	0,051	3,45	3,27	17,6	0,74	6,97	2,16	2,90

Tab. IV/2

Ermittlung der B_2O_3 -Schichtdicke bei der Oxidation von B_4C
bei 1073K

t [min]	Umsatz x	$V_1 [\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_2 [\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_3 [\mu m^3]$ $\times 10^3$	$V_4 [\mu m^3]$ $\times 10^4$	$\Delta y [\mu m]$	z [μm]
Gl.		(3.5)	(3.6)	(3.7)	(3.8)	(3.9)	(3.11)
10	0,020	3,45	3,38	6,9	0,30	2,79	0,95
20	0,031	3,45	3,34	10,7	0,43	4,32	1,40
30	0,054	3,45	3,26	18,6	0,78	7,51	2,33
40	0,062	3,45	3,24	21,4	0,91	8,65	2,69
50	0,071	3,45	3,21	24,5	1,04	9,90	3,04
60	0,082	3,45	3,17	28,3	1,22	11,43	3,45
120	0,123	3,45	3,03	42,4	1,87	17,13	4,96
							6,83

Tab. IV/3

Ermittlung der B_2O_3 -Schichtdicke bei der Oxidation von B_4C
bei 1173K

t [min]	Umsatz x	$V_1 [\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_2 [\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_3 [\mu m^3]$ $\times 10^3$	y [μm]	$V_4 [\mu m^3]$ $\times 10^5$	$\Delta y [\mu m]$	z [μm]
Gl.		(3.5)	(3.6)	(3.7)	(3.8)	(3.9)	(3.10)	(3.11)
10	0,111	3,45	3,07	38,3	1,65	1,57	4,61	6,26
20	0,135	3,45	2,98	46,6	2,04	1,91	5,46	7,50
30	0,198	3,45	2,77	68,3	3,10	2,79	7,60	10,70
40	0,225	3,45	2,67	77,6	3,52	3,17	8,44	11,96
50	0,230	3,45	2,66	79,4	3,61	3,25	8,65	12,26
60	0,277	3,45	2,49	95,6	4,44	3,91	10,05	14,49
120	0,306	3,45	2,39	105,6	5,00	4,32	10,91	15,91

Tab. IV/4

Ermittlung der B_2O_3 -Schichtdicke bei der Oxidation von B_4C
in Gegen-wart von CeO_2 bei 1173K

t[min]	Umsatz x	$V_1[\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_2[\mu m^3]$ $\times 10^5$	$V_3[\mu m^3]$ $\times 10^3$	y[μm]	$V_4'[\mu m^3]$ $\times 10^5$	$\Delta y[\mu m]$	z[μm]
Gl.		(3.5)	(3.6)	(3.7)	(3.8)	(3.9)	(3.10)	(3.11)
10	0,369	3,45	2,18	1,27	6,20	5,19	12,63	18,83
20	0,640	3,45	1,24	2,21	12,60	9,04	19,22	31,82
30	0,721	3,45	0,96	2,49	15,10	10,18	20,92	36,02
40	0,857	3,45	0,49	2,96	20,75	12,11	23,62	44,37
50	0,927	3,45	0,25	3,20	25,32	13,10	24,93	50,25
60	0,956	3,45	0,15	3,30	28,14	13,50	25,44	53,58
120	0,984	3,45	0,06	3,39	32,54	13,87	25,90	58,44

3.2.2.2 Bestimmung und Diskussion der Zeitgesetze

Für den zeitlichen Verlauf der Reaktion läßt sich allgemein

$$(3.12) \quad \Delta z = kt^n$$

angeben, wobei k und n Funktionen von Temperatur, Druck und Oxidschichtdicke sein können.

Die logarithmische Darstellung der Oxidationsisothermen nach

$$(3.13) \quad \lg \Delta z = \lg k + n \lg t$$

ist in Abb.14 wiedergegeben.

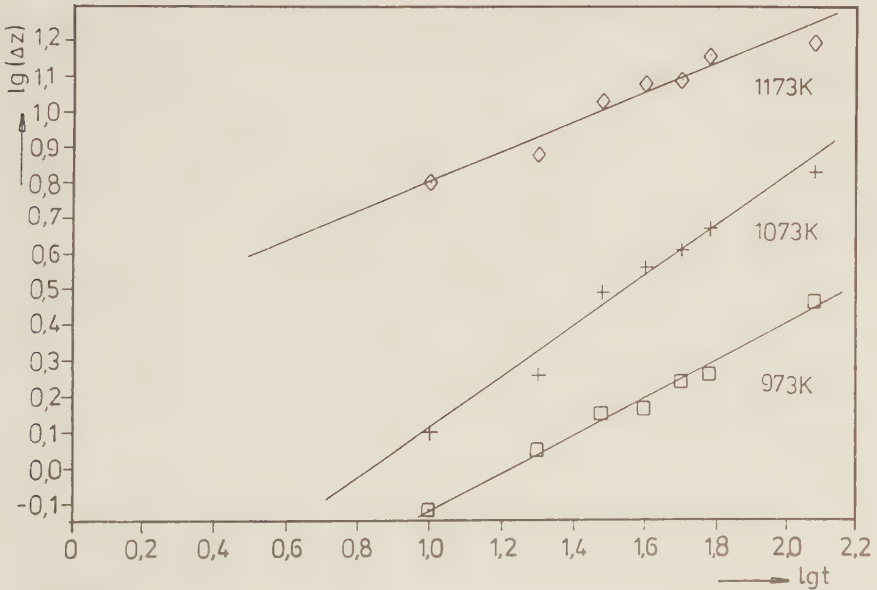


Abb.14

Oxidation von Borcarbid bei 973K {1}; 1073K {2}; 1173K {3}

Die Steigung der Kurven {1}, {2} und {3} beträgt $n_{973K}=0,52$; $n_{1073K}=0,71$ und $n_{1173K}=0,40$ mit einem jeweiligen Korrelationskoeffizienten r von 0,99; 0,99 bzw. 0,97. Das heißt, nur für die Umsetzung bei 973K ist das parabolische Zeitgesetz in guter Näherung erfüllt.

Aus dem Tammanplot (Abb.15) nach (3.3) $\Delta z = k_p \sqrt{t}$ mit $k_{p/973K}=0,269 \mu\text{mmin}^{-1/2}$ ergibt sich nach Gleichung (3.4) für die Tammannsche Reaktionskonstante:

$$k_{T/973K} = 6,03 \times 10^{-16} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$$

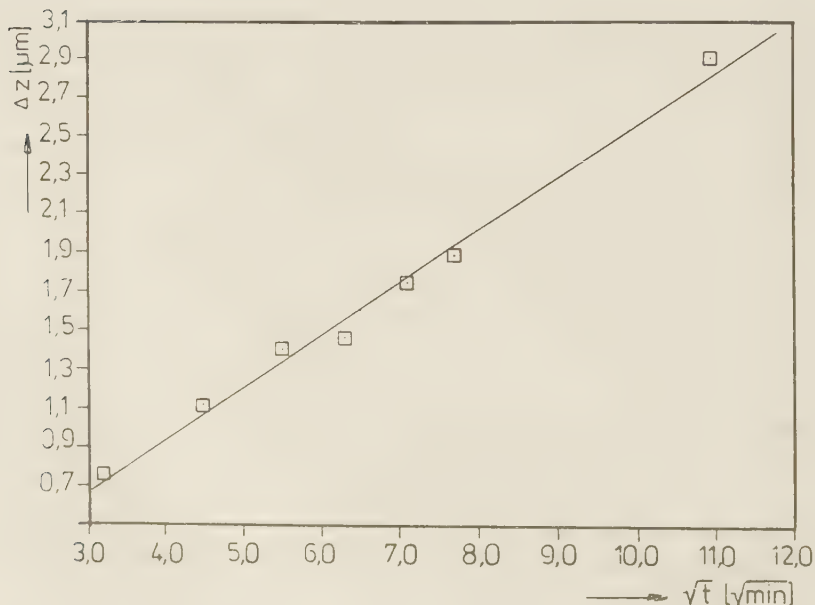


Abb.15

Tammannplot für die Oxidation von B_4C bei 973K

Die Umsetzungen bei höheren Temperaturen gehorchen einem anderen Zeitgesetz.

Empirisch findet man bei Auftragung von Δz gegen $\lg t$ (Abb.16) nach

$$(3.14) \quad \Delta z = c_1 + c_2 \lg t$$

für $c_{2/1073K}=5,22$ und $c_{2/1173K}=9,78$ mit einem Korrelationskoeffizienten r von 0,98 bzw. 0,98. Die Gültigkeit des Zeitgesetzes ist eingeschränkt, da $\Delta z=0$ für $t=0$ nicht erfüllt ist.

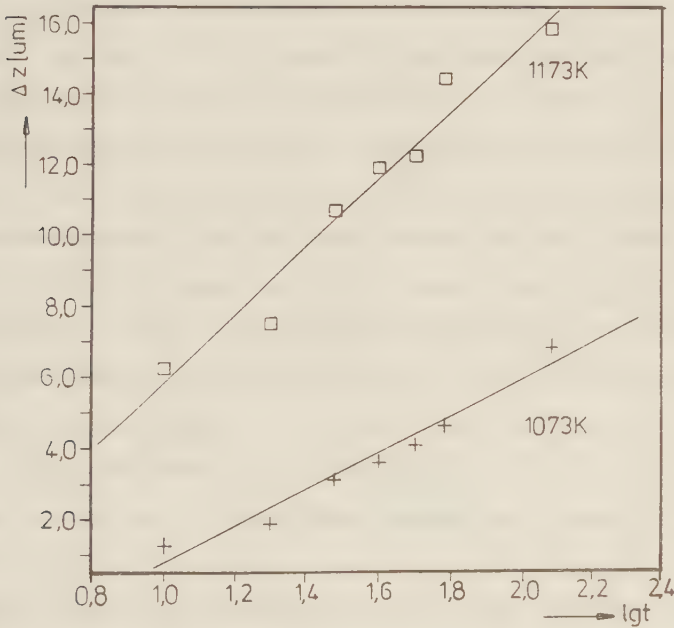


Abb.16

Logarithmische Darstellung der Borcarbidoxidation bei
1073K {1}; 1173K {2}

Da sich die B_4C -Oxidation im gesamten Temperaturbereich nicht durch ein und dasselbe Zeitgesetz beschreiben läßt, ist keine Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius möglich.

Diese Temperaturabhängigkeit wird nicht zwangsläufig durch einen neuen bzw. modifizierten Oxidationsmechanismus hervorgerufen, sondern kann auch von einer Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte herrühren.

Desweiteren ist noch darauf zu achten, daß das Carbid in Form einer Pulverschüttung vorliegt und infolge der Probeninhomogenität aus den Ausbeute-Zeit-Kurven keine reale Aussage über die Temperaturabhängigkeit des reaktionsbestimmenden Schritts getroffen werden kann.

Betrachtet man das Oxidationsverhalten von elementarem Bor, so sind in Abhängigkeit von der Temperatur drei umsatzbeeinflussende Prozesse bekannt /103/, /104/, die durch eine Änderung der Oxidviskosität hervorgerufen werden. Bis zur Schmelztemperatur von B_2O_3 (723K) ist die Diffusion von Sauerstoff durch den Bortrioxidfilm der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß. Bei Temperaturen bis ca. 1000K, bei denen die Verdampfung von B_2O_3 vernachlässigbar ist, kontrolliert der Fluß von Bortrioxid von der Probenoberfläche die Umsetzung. Schließlich ist bei $T > 1300K$ die Verdampfung und Diffusion von B_2O_3 -Dampf der geschwindigkeitslimitierende Vorgang.

Für die Carbidoxidation lassen sich analoge Überlegungen anstellen. Mit steigender Temperatur T nimmt die Visko-

sität η von B_2O_3 ab ($\eta=909,9P$, 973K; $\eta=354P$, 1073K; $\eta=175,6P$, 1173K; /105/) und der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff nimmt exponentiell nach $D=3 \times 10^{-5} \exp(-8,900/T)$ zu. Bei 1200K beträgt $D=3,2 \times 10^{-5} m^2 s^{-1}$ und bei 710K ist $D=5,5 \times 10^{-8} m^2 s^{-1}$ /65/.

Der Fluß von B_2O_3 von der Probenoberfläche spielt auch bei dem Reaktionsfortgang in der Pulverschüttung eine entscheidende Rolle.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren:

- 1) Die Oxidation von Borcarbid zeigt bei 973K parabolischen Reaktionsverlauf. Den umsatzlimitierenden Prozeß bildet die Diffusion von O_2 und CO_2 durch den B_2O_3 -Film⁵.
- 2) Für die oxidative Umsetzung bei 1073K und 1173K wird ein logarithmisches Zeitgesetz beobachtet. Das Fließen des B_2O_3 führt zu einer inhomogenen Oxidverteilung auf der jeweiligen Probenoberfläche. Am Tiegelboden liegen B_4C -Körner in Glasschmelze vor, die, im Gegensatz zu den oberen Carbidpartikeln, die nur eine dünne Oxidhaut besitzen, mit kleinerer Geschwindigkeit oxidiert werden.

Die Oxidationsempfindlichkeit von B_4C läßt sich bei $T < 1173K$ (Abb.8; Abb.9) nicht signifikant durch CeO_2 -Zugabe erhöhen. Vielmehr wird die Reaktion mit Sauerstoff durch Einschränkung der Gasdiffusion in der Pulvermischung herabgesetzt. Erst nach 120min Reaktionsdauer hat die Umsatzrate geringfügig zugenommen. CeO_2 führt nur dann zu einer Zunahme der Reaktionsrate, wenn der B_2O_3 -Fluß wesentlich zum Reaktionsfortgang beiträgt.

⁵ O_2 und CO_2 diffundieren vermutlich als " O^{2-} " und " CO^{2+} "

Bei $T=1173\text{K}$ wird die Oxidationsempfindlichkeit von Borcarbid in Gegenwart von CeO_2 drastisch erhöht.

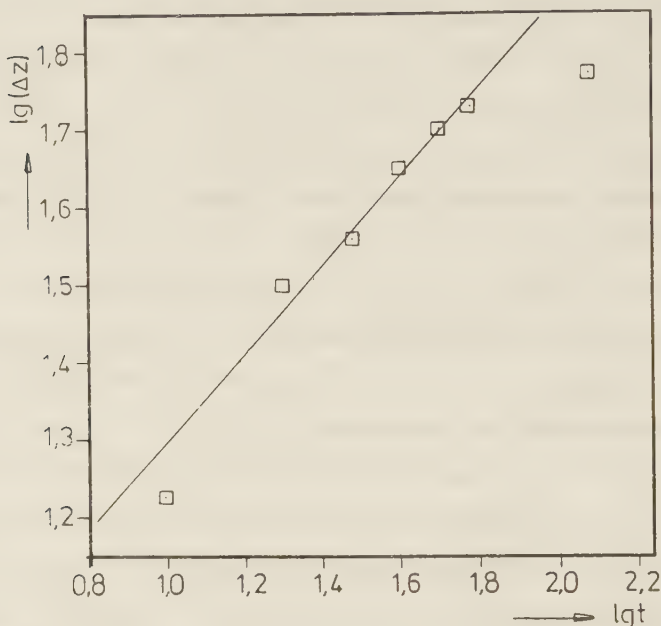


Abb.17

Oxidation von B_4C im System $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2$ bei 1173K

Innerhalb 60min erhält man für den zeitlichen Verlauf der Schichtdickenzunahme Δz in doppelt logarithmischer Darstellung nach Gleichung (3.13) eine Gerade mit Steigung $n_{1173\text{K}}=0,58$ und einer Korrelation r von 0,99 (Abb.17). Berücksichtigt man auch den weiteren Reaktionsverlauf innerhalb 120min so beträgt $n_{1173\text{K}}=0,477$ mit einer Korrelation r von 0,96. Eine deutlich bessere Näherung im gesamten Zeitintervall stellt das logarithmische Zeitgesetz dar. Die Steigung beträgt $c_2=39,1$ mit Korrelation gleich 0,98. Da

innerhalb 60min bereits 95,6% des Carbids umgesetzt sind, kann für den Verlauf der Oxidation in erster Näherung ein parabolisches Zeitgesetz aufgestellt werden. Die Tammannsche Reaktionskonstante lautet:

$$K_{T/1173K} = 4,902 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Der Vergleich mit der Oxidation ohne CeO_2 zeigt (Tab.V), daß deren Reaktionsverlauf innerhalb 60min ebenfalls mit einem parabolischen Zeitgesetz angenähert werden kann. Für die Tammannsche Reaktionskonstante ergibt sich:

$$k_{T/1173K} = 2,742 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Tab.V

Zeitgesetze der B_4C -Oxidation bei 1173K an Luft

	Zeitgesetz innerhalb 60min	Zeitgesetz im gesamten Zeitintervall
B_4C	$\Delta z = kt^n$ $k = 2,06 \mu\text{mmin}^{-n}$ $n = 0,47$	$\Delta z = c_1 + c_2 \lg t$ $c_1 = -3,99$ $c_2 = 9,78 \mu\text{m}/\lg\text{min}$
Korrelation	$r = n(\sigma_X/\sigma_Y)$ $= 0,98$	$r = c_2(\sigma_X/\sigma_Y)$ $= 0,98$
$\text{B}_4\text{C} + 3\text{CeO}_2$	$\Delta z = kt^n$ $k = 5,08 \mu\text{mmin}^{-n}$ $n = 0,58$	$\Delta z = c_1 + c_2 \lg t$ $c_1 = -19,21$ $c_2 = 39,1 \mu\text{m}/\lg t$
Korrelation	$r = n(\sigma_X/\sigma_Y)$ $= 0,99$	$r = c_2(\sigma_X/\sigma_Y)$ $= 0,98$

Beide Umsetzungen verlaufen diffusionskontrolliert, wobei keine Aussage über die Spezies bzw. deren Diffusionskoeffizienten getroffen werden kann. Nach TAMMANN ist k_T sowohl proportional zum Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Spezies, als auch zu deren Gradient. Es liegen also entweder unterschiedliche reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Spezies vor, oder die Konstante wird zusätzlich durch einen weiteren, unbekannten Faktor beeinflusst⁶.

Unter der Annahme, daß das Seltenerdoxid nur eine vernachlässigbare chemische Wechselwirkung mit B_2O_3 zeigt, muß die verstärkte Borcarbidoxidation durch einen physikalischen Effekt hervorgerufen werden. Zwei Möglichkeiten sind hierfür in Betracht zu ziehen. Erstens verhindert das CeO_2 das Fließen des Bortrioxids zum Tiegelboden und damit die Probeninhomogenität. Zweitens stellt die CeO_2 -Oberfläche einen zusätzlichen Transportweg für das flüssige B_2O_3 dar und bewirkt damit verstärkte Oberflächendiffusion.

Die Reaktionsraten nehmen mit steigendem Cerdioxidgehalt zu, da Anhäufungen von B_4C -Körnern immer unwahrscheinlicher werden. Mischungsverhältnisse von $B_4C:mCeO_2$, wobei $m > 3$ führen zu keiner Umsatzbeschleunigung.

⁶ Die im vorliegenden Text verwendete Bezeichnung k_T für die Reaktionskonstante ist nicht korrekt, da TAMMANN diese Konstante nur auf Diffusionsvorgänge in der Produktschicht bezieht. In Wirklichkeit quantifiziert die Reaktionskonstante die zeitliche Änderung der Konzentration und damit alle Vorgänge, die zur Geschwindigkeit der Umsetzung maßgeblich beitragen.

3.2.2.3 Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von B_4C bei 1173K in Gegenwart von CeO_2 vom Sauerstoffpartialdruck

Die bisher durchgeführten Untersuchungen an Borcarbidpulvern mit und ohne Cerdioxidzusatz unter oxidierenden Bedingungen bei 1173K deuten auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum der B_2O_3 -Schicht. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung gestattet jedoch nicht auf die Art der diffundierenden Spezies zu schließen. Erst Kenntnisse über die Abhängigkeit der Reaktionsraten vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ermöglichen Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang /106/.

Wenn die Reaktion nur durch Diffusionsprozesse kontrolliert wird, dann ist die Oxidbildungsgeschwindigkeit unabhängig von der Sauerstoffadsorptionsrate an der B_2O_3 -Oberfläche und von der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion.

Die Oxidationsrate wird dann allein durch die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in der Oxidschicht vom Sauerstoffpartialdruck bestimmt.

Gemäß TAMMANN /100/ ergibt sich die Reaktionskonstante $2k_T$ nach

$$(3.15) \quad 2k_T = aD(dc/dx)$$

a: Reduktionsfaktor

D: Diffusionskoeffizient

dc/dx: Gradient der diffundierenden Spezies

als Produkt aus dem Konzentrationsgefälle der diffundierenden Spezies in der Schicht und dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Bei konstantem Diffusionskoeffizienten ist k_T proportional der Konzentration des Agens in der Schicht und diese ist wiederum vom Partialdruck der oxidierenden Spezies abhängig. Einen linearen Zusammenhang findet man bei Lösung und Diffusion von molekularem Sauerstoff im Oxid /107/. Liegt dagegen Proportionalität mit gebrochener Potenz vor, so wird angenommen, daß Diffusion von elektro-neutralen Sauerstoffatomen oder von Sauerstoffionen und Elektronen stattfindet /106/.

Die Umsatzraten der B_4C -Oxidation in B_4C - CeO_2 -Mischungen bei 1173K werden in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ermittelt (Abb.18). Dabei findet man für die Reaktionsraten die folgende Beziehung:

$$(3.16) \Delta m \sim p_{O_2}^{0,5}$$

Die Diffusion von molekularem Sauerstoff durch die Bortrioxidschicht kann also nicht der umsatzlimitierende Vorgang sein. Dies steht auch im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Daten für die Oxidation von reinem Borcarbid /50/, /51/.

Eine weitere Bestätigung liefert auch die Beschreibung des Sauerstofftransports in flüssigem B_2O_3 . Nach BROWN et al. /108/ nimmt die Löslichkeit von O_2 in geschmolzenem Boroxid infolge chemischer Wechselwirkung zu, woraus ein geringerer Diffusionskoeffizient resultiert, als für eine molekulare Bewegung durch Poren und Kanäle zu erwarten ist. TOKUDA et al. /109/ erklären die Selbstdiffusion von Sauerstoff in

B_2O_3 durch Aufbrechen von B-O-Bindungen und Transfer der entstandenen "Atomkette" von einer planaren B-O-Schicht aus BO_3 -Gruppen zur nächsten Atomebene. Für den Koeffizienten ergibt sich $D = 2,49 \times 10^{-2} \exp((-32800 + 8000)/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

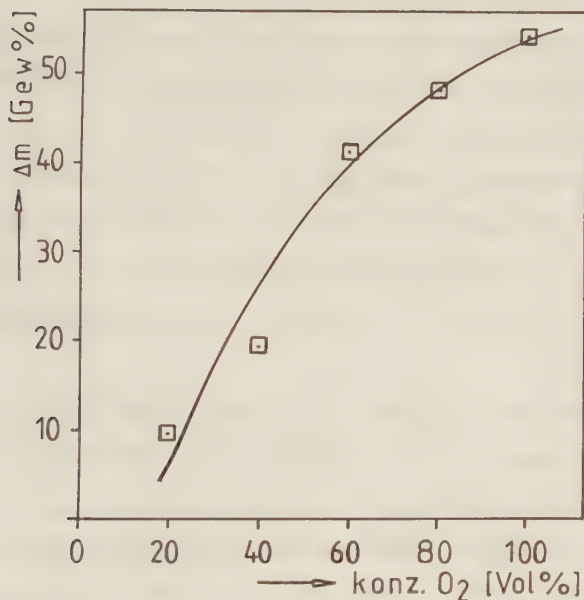


Abb. 18

Oxidationsrate von B_4C bei 1173K in einer $B_4C:3CeO_2$ -Mischung in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration

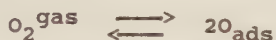
Bei den Oxidationen mit Sauerstoffgehalten $\leq 40 \text{ Vol\% O}_2$ in O_2 -Ar-Mischungen nimmt die Reaktionsrate mit der Zeit zu. Für die Umsetzungen mit Sauerstoffgehalten $> 40 \text{ Vol\% O}_2$ hingegen findet man kein derartiges Verhalten. Bereits nach 10min Reaktionsdauer hat sich eine so dicke B_2O_3 -Schicht

ausgebildet, daß trotz CeO_2 -Zuschlag innerhalb 60min keine weitere Umsetzung des Carbids stattfindet. Dieses Verhalten erklärt sich wie folgt:

- 1) Der Fluß von B_2O_3 von der Carbidoberfläche kontrolliert die oxidative Umsetzung von B_4C . Diese Transportrate besitzt eine endliche Geschwindigkeit.
- 2) Der zusätzliche Transportweg für das flüssige Boroxid, die Oberfläche von CeO_2 , ermöglicht die verstärkte Oberflächendiffusion von B_2O_3 .
- 3) Die Geschwindigkeit für das "Ausbreiten" von B_2O_3 auf den CeO_2 -Körnern wird durch die Benetzungsgeschwindigkeit einer borhaltigen Spezies kontrolliert. Die Transportrate von Bortrioxid ist unabhängig von der vorhandenen Produktmenge.
- 4) Für die vollständige B_4C -Oxidation muß B_2O_3 in dem gleichen Maß von der Borcarbidoberfläche entfernt werden, wie es gebildet wird.
- 5) Verläuft die Oxidbildung infolge hohem Sauerstoffpartialdruck sehr rasch, erfolgt innerhalb 60min keine weitere Umsetzung, da der reaktionsmitbestimmende Schritt, der B_2O_3 -Fluß konstant ist.

Zusammenfassend mit den Aussagen von HARVEY ergibt sich nach den eigenen Untersuchungen das folgende Modell für die Entstehung der Bortrioxidschicht (Abb.19):

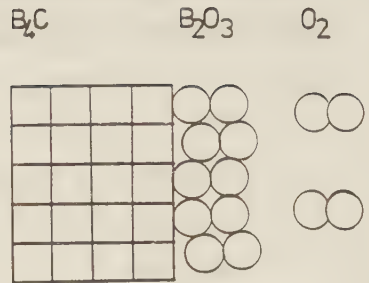
- 1) Diffusion von Sauerstoff zur B_2O_3 -Oberfläche
- 2) Dissoziative Adsorption von Sauerstoff an der B_2O_3 -Oberfläche



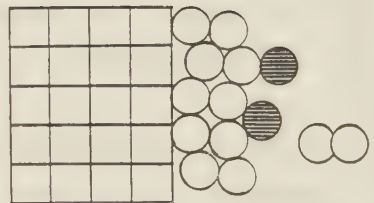
- 3) Diffusion von Sauerstoffionen durch die Oxidschicht
- 4) Reaktion mit B_4C zu B_2O_3 und "Kohlenstoffkomplex"
- 5) Diffusion dieses "Komplexes" durch das B_2O_3
- 6) Reaktion mit Sauerstoff zu CO_2 und Diffusion von der Oxidoberfläche

Die bisher durchgeführten, kinetischen Untersuchungen beschreiben nur den phänomenologischen Reaktionsablauf. Zur Aufklärung der CeO_2 -Funktion bei der Borcarbidoxidation werden die Reaktionsprodukte im System $B_4C-CeO_2-O_2$ qualitativ und quantitativ bestimmt.

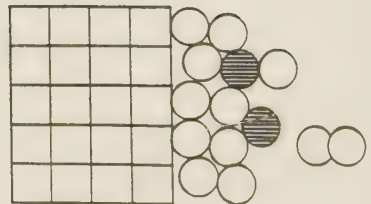
- 1) Diffusion von Sauerstoff zur B_2O_3 -Oberfläche



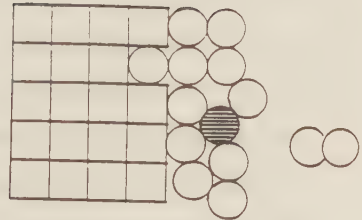
- 2) Dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf B_2O_3 -Oberfläche



- 3) Diffusion von Sauerstoff durch die B_2O_3 -Schicht

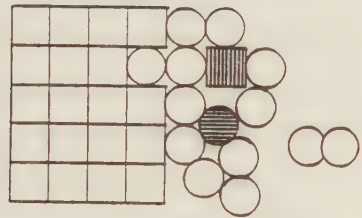


4) Reaktion von B_4C zu



5) Diffusion eines "Kohlenstoffkomplexes" durch die Oxidschicht

durch die Oxidschicht



6) Diffusion von CO_2 von der B_2O_3 -Oberfläche

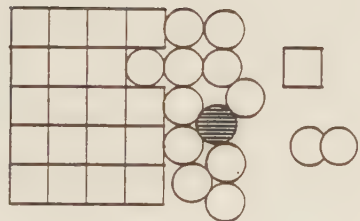


Abb.19

Modell zur Entstehung von B_2O_3

3.3 Zusammenfassung

Die Oxidierbarkeit von pulverförmigen B_4C , sowie der Einfluß von Cerdioxid auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion, wird untersucht.

Die Oxidation von reinem Borcarbid zu B_2O_3 und CO_2 unterhalb 1473K wird durch die Bildung einer glasigen B_2O_3 -Schicht stark behindert. Durch Zusatz von CeO_2 erhöht sich der Umsatz von B_4C auf das 3,5fache, wobei die Reaktionstemperatur um 300° niedriger liegt .

Bei $T=1173K$ verläuft die Oxidation mit CeO_2 vollständig und man findet innerhalb 60min ein parabolisches Zeitgesetz mit der Tammannschen Konstanten $k_T=4,902 \times 10^{-13} m^2 s^{-1}$. Die Cerdioxidoberfläche stellt für das flüssige B_2O_3 einen zusätzlichen Transportweg dar und bewirkt damit einen erhöhten B_2O_3 -Fluß von der Substratoberfläche. Dies führt zur Abnahme der B_2O_3 -Schichtdicke auf den B_4C -Partikeln und damit zu einem verstärkten Angriff durch Sauerstoff.

4 QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE DER REAKTIONSPRODUKTE IM SYSTEM $B_4C-CeO_2-O_2$

Zur Klärung der Wirkungsweise von Cerdioxid bei der Borcarbidoxidation wird das thermische Verhalten der Eduktmischung, sowie die Zusammensetzung, Struktur und Morphologie der Reaktionsprodukte bestimmt /110/-/112/.

In dem in Abb.20 dargestellten Flußdiagramm ist der Gang der Analyse skizziert.

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) läßt sich das System auf physikalische und/oder chemische Wechselwirkungen zwischen B_4C bzw. B_2O_3 und CeO_2 überprüfen. Die Röntgenbeugungsexperimente an den Festkörpern liefern Aussagen über die Existenz kristalliner Phasen. Treten bei der Umsetzung amorphe Stoffe, wie beispielsweise borhaltige Gläser auf, so können diese mittels Infrarot-Fourier-Spektroskopie (FT-IR) charakterisiert werden. Informationen über die Morphologie der festen Phasen werden durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erhalten. Die Bestimmung von Bor, hauptsächlich in den wässrigen Eluaten, sowie der Nachweis von Verunreinigungen im Spurenbereich erfolgt mit der Atomemissionsspektrometrie (AES). Zur Kontrolle der Zusammensetzung der festen Proben werden diese nach der Bunsenmethode aufgeschossen und die Lösungen mittels AES untersucht.

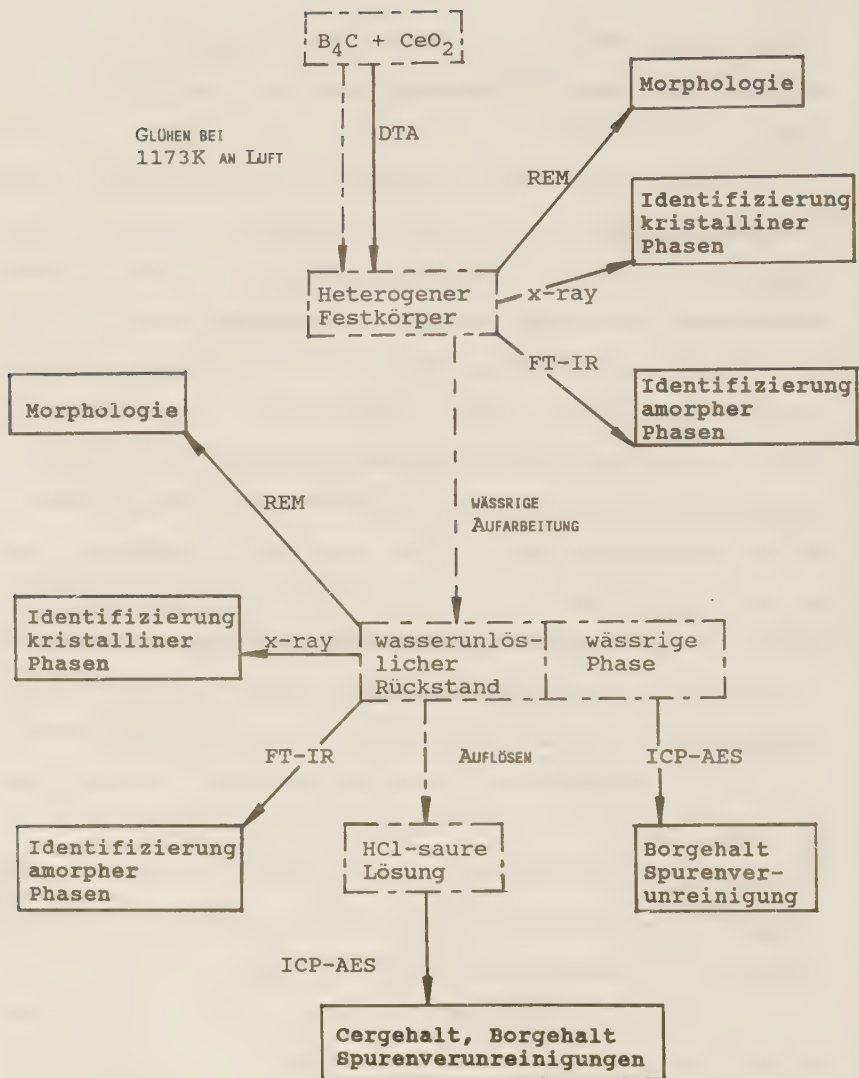


Abb.20

Flußdiagramm zur quantitativen und qualitativen Analyse der Reaktionsprodukte im System $B_4C-CeO_2-O_2$

4.1 Untersuchung mit Hilfe der Differential-thermoanalyse

Mittels Differentialthermoanalyse DTA wird der Wärmeumsatz bei physikalischen oder chemischen Umwandlungen nachgewiesen /113/. Hierzu erhitzt man die Probe und eine Inertsubstanz gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen in einem Ofen . Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Inertsubstanz wird gemessen. Bei einer endothermen Reaktion ist $T_{\text{Probe}} < T_{\text{Inert}}$ und bei einer exothermen Reaktion entsprechend $T_{\text{Probe}} > T_{\text{Inert}}$. Chemische Reaktionen sind stets mit einem Energieumsatz verbunden, der als exo- oder endothermer Effekt registriert wird. Mit dieser Untersuchungsmethode kann überprüft werden, ob eine chemische Verbindungsbildung zwischen B_2O_3 und CeO_2 in merklichem Maße stattfindet.

4.1.1 Experimentelles

Das thermische Verhalten von Borcarbid mit und ohne Cerdioxid bzw. von heterogenen Mischungen aus Bortrioxid und Cerdioxid wird bestimmt. Um den Einfluß der Partikelgröße auf eine eventuelle Umsetzung feststellen zu können, wird die Korngröße von CeO_2 variiert. Die Thermoanalyse der in Tab.VI aufgelisteten Proben erfolgt gegen $\alpha-Al_2O_3$ als Inertsubstanz im Temperaturbereich 298K-1173K. Die Versuchsdaten sind in Tab.VII zusammengefaßt.

Tab.VI

Proben zur thermischen Analyse

Nr.	Ausgangszusammensetzung der Proben	durchschnittliche Teilchengröße d
(1)	B_4C	$87\mu m$
(2)	$B_4C + 3CeO_2$	$87\mu m$ $10\mu m$
(3)	$B_4C + 3CeO_2$	$87\mu m$ $50\mu m$
(4)	$2B_2O_3 + 3CeO_2$	kristallin $10\mu m$
(5)	$2B_2O_3 + 3CeO_2$	kristallin $50\mu m$

Tab.VII

Versuchsbedingungen der Differentialthermoanalyse

Versuchsdaten	
Tiegelmaterial:	Platin
Probenmenge:	ca. 100mg
Referenzsubstanz:	$\alpha-Al_2O_3$
Aufheiz-/Abkühlrate:	$10^\circ min^{-1} / 10^\circ min^{-1}$
Temperaturfühler:	PtRh(10)-Pt (jeweils am Tiegelboden)
Ofenatmosphäre:	Luft 1bar, $P_{O_2} = 0,2bar$
Registrierapparatur:	x,y-Schreiber mit Papiervorschub $240mmh^{-1}$

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die DTA-Kurven werden nach der Methode von KEAVNEY und EBERLIN /114/ ausgewertet. Die charakteristische Temperatur eines Signals erhält man aus dem Schnittpunkt der ersten Wendetangente mit der verlängerten Basislinie. Die Thermogramme der analysierten Proben sind in Abb.21 schematisch dargestellt. Hierbei sind jeweils die exothermen ($T > 0$) bzw. endothermen ($T < 0$) Effekte in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben.

Die Interpretation der DTA-Signale (Tab.VIII) zeigt, daß bei Erhitzen eines Gemenges aus B_2O_3 und CeO_2 keine chemische Reaktion stattfindet. Die Phasenumwandlung von kristallinem Bortrioxid zu flüssigem Bortrioxid ist in Gegenwart von feinkörnigem Cerdioxid nicht zu erkennen, da dieses eine größere Wärmeleitfähigkeit als grobes CeO_2 besitzt. Die Reaktionswärme wird so rasch abgeführt, daß ein Empfindlichkeitsverlust der DTA auftritt. Der Zusatz von Seltenerdoxid zu Borcarbid bewirkt mit abnehmender Korngröße des Cerdioxids eine Verschiebung des Signals der B_4C -Oxidation zu höheren Temperaturen. Dies erklärt sich durch eine eingeschränkte Gasdiffusion in der Pulverschüttung. Auch die Diffusion von freigesetztem Wasser in den Gasraum wird dadurch erschwert. Die endothermen Effekte der Dehydratisierung von H_3BO_3 zu HBO_2 bzw. B_2O_3 /58/, /65/, /115/-/117/ verschieben sich ebenfalls zu höheren Temperaturen.

Aus den Thermogrammen ist kein Hinweis auf eine Verbindungsbildung von B_4C mit CeO_2 bzw. von B_2O_3 mit CeO_2 zu entnehmen. Dies steht im Einklang mit der Literatur /76/,

/77/. WEIDELT /75/ findet jedoch eine kinetisch bedingte Reaktionstemperatur bei der Differentialthermoanalyse von CeO_2 mit B_2O_3 von 1063K. Dies kann durch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Tab.VIII

Interpretation der DTA-Signale der untersuchten Proben

Nr.	Probe	Temperatur [K]/Signal	exo-/endo- therm	Interpretation
(1)	B_4C	523	endotherm	Wasserabgabe der anhaftenden H_3BO_3
		873	exotherm	Oxidation von B_4C zu B_2O_3 und CO_2
(2)	$\text{B}_4\text{C} + 3\text{CeO}_2$	643	endotherm	Wasserabgabe der anhaftenden H_3BO_3
		963	exotherm	Oxidation von B_4C zu B_2O_3 und CO_2
(3)	$\text{B}_4\text{C} + 3\text{CeO}_2$	583	endotherm	Wasserabgabe der anhaftenden H_3BO_3
		933	exotherm	Oxidation von B_4C zu B_2O_3 und CO_2
(4)	$2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CeO}_2$	483	endotherm	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		538	endotherm	$2\text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(5)	$2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CeO}_2$	473	endotherm	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		538	endotherm	$2\text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
		773	endotherm	$\text{B}_2\text{O}_{3\text{krist}} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_{3\text{melt}}$

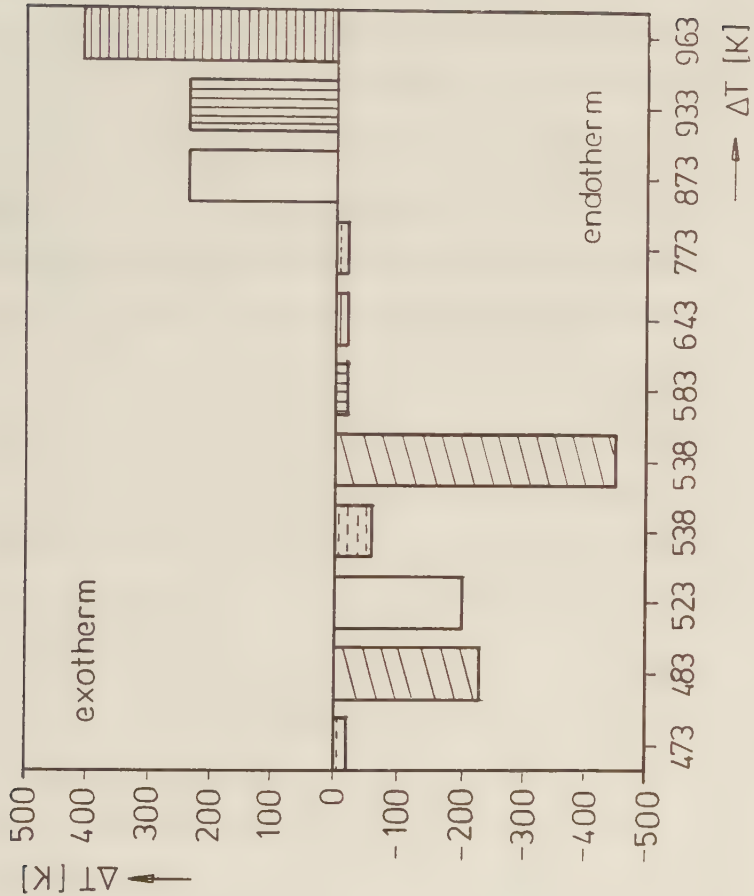


Abb.21

Thermogramme der Proben (1) mit (5) aus Tab.VI; die Temperaturdifferenz ΔT der exo- bzw. endothermen Signale ist in Abhängigkeit der Probentemperatur angegeben.

□ (1); ▨ (2); ▩ (3); ▧ (4); ▦ (5);

4.1.3 Zusammenfassung

Der Wärmeumsatz bei der Oxidation von Borcarbid mit und ohne Cerdioxidzuschlag wird thermoanalytisch bestimmt.

Es werden jeweils nur zwei signifikante DTA-Effekte beobachtet. Auf der Borcarbidoberfläche gebundene Borsäure geht unter H_2O -Abgabe, in einer endothermen Reaktion in B_2O_3 über. Anschließend tritt bei 873K ein stark exothermer Effekt auf, der der Oxidation zu B_2O_3 und CO_2 zuzuordnen ist. Die Thermogramme von B_4C - CeO_2 - O_2 -Mischungen zeigen mit abnehmender Korngröße des CeO_2 eine Verschiebung des DTA-Signals der B_4C -Oxidation zu höheren Temperaturen (933K bzw. 963K).

4.2 Röntgenographische Untersuchung

Nach den Resultaten der thermischen Analyse (Kapitel 4.1) des $B_4C-CeO_2-O_2$ -Gemischs an Luft findet keine merkliche Verbindungsbildung zwischen CeO_2 und B_4C bzw. B_2O_3 statt. Die Differentialthermoanalyse stellt jedoch nur dann eine geeignete Untersuchungsmethode dar, wenn die Umwandlungen rascher verlaufen, als der Ausgleich durch Wärmeleitung und -strahlung wieder hergestellt wird. Die Entstehung neuer Phasen ist somit nicht eindeutig ausgeschlossen.

Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie können Phasen, je nach vorhandener Atomsorte, Gittertyp, Zahl der Atome in der Zelle, Kristallisationsgrad und Anwesenheit anderer kristalliner Phasen im Bereich von 1-50% nachgewiesen werden /118/. Die im folgenden beschriebenen Röntgenbeugungsexperimente dienen ausschließlich der Identifizierung der Reaktionsprodukte und nicht zur quantitativen Kristallpulvergemischanalyse.

Scharfe Röntgeninterferenzen erhält man von den pulverförmigen Präparaten nur dann, wenn die Größe der kohärent streuenden Gitterbezirke zwischen ca. $10\mu m$ und $0,5\mu m$ liegen /119/. Sind die Interferenzlinien verbreitert, so können sowohl die Kristallitgröße (50 bis $2000\text{\AA}$) als auch uneinheitliche Gitterparameter, infolge von Gitterverzerrungen durch Baufehler, als Ursache dafür maßgebend sein.

Das CeO_2 ist nach wässriger Aufarbeitung (unter 3.1.3 beschrieben) für einen neuen Aufschlußzyklus verwendbar. Treten Veränderungen der Kristallitgröße oder Gitterverzerrungen im feuerfesten Oxid während der einzelnen Oxi-

tionszyklen auf, so machen sich diese Effekte in der Formänderung der Interferenzlinien bemerkbar. Hinsichtlich dieser Überlegungen werden die jeweiligen Halbwertsbreiten der (311)-, (222)- und (400)-Reflexe von kubischem Cerdi-oxid in Abhängigkeit von der Einsatzdauer bestimmt.

4.2.1 Experimentelles

Die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente erfolgt mit einem Kristalloflex-Zweikreispulverdiffraktometer⁷ der Fa. Siemens mit ortsempfindlichem Detektor und streng monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Gerätedaten: Tab.IX).

Zur Pulverpräparation zerkleinert man die festen Proben in einem Achatmörser unter Aceton, dem etwas Mastix als Bindemittel zugesetzt ist und schlämmt möglichst dünn auf einen Glasträger.

⁷ Das Interferenz-Goniometer zeichnet sich gegenüber dem Debye-Scherrer-Verfahren dadurch aus, daß im gesamten Winkelbereich hohe Linienschärfe vorliegt und bei der Auswertung nicht noch die Filmschrumpfung berücksichtigt werden muß.

Tab.IX

Gerätedaten für das verwendete Pulverdiffrakrometer
(Bragg-Brentano-Aufstellung in Reflexion)

Apparateparameter	
Anodenmaterial: Cu	
Lambda: 1,540510[Å]	Delta Lambda: 0,003820
Hochspannung: 40,0[kV]	Anodenstrom: 30,0[mA]
Detektorspalt: 5,711[DEG]	Aperturblende: 1,000[DEG]

Tab.X

Identifizierte, kristalline Phasen in den Proben (1) mit
(5)

Proben-Nr.	Ausgangszusammensetzung der Probe	Identifiziert nach Glühen bei 1173K	Identifiziert nach Wasserbehandlung
(1)	B ₄ C	B ₄ C	B ₄ C
(2)	CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂
(3)	B ₄ C : 3CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂
(4)	B ₄ C : 3CeO ₂ (CeO ₂ nach 5x Einsatz)	CeO ₂ + Ce(BO ₂) ₃	CeO ₂ Ce(BO ₂) ₃
(5)	2B ₂ O ₃ : 3CeO ₂	CeO ₂	CeO ₂

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.2.1 Röntgenphasenanalyse der Reaktionsprodukte

Die identifizierten, kristallinen Phasen sind in Tab.X angegeben.

In keiner der Proben ist kristallines B_2O_3 bzw. H_3BO_3 nachzuweisen. Der Hauptanteil in den Präparaten (3) mit (4) ist kubisches CeO_2 und in sehr geringer Menge monoklines $Ce(BO_2)_3$. Die Pulverdiffraktogramme der Probe (3) vor und nach der Behandlung mit Wasser sind im Vergleich zu CeO_2 abgebildet (Abb.22).

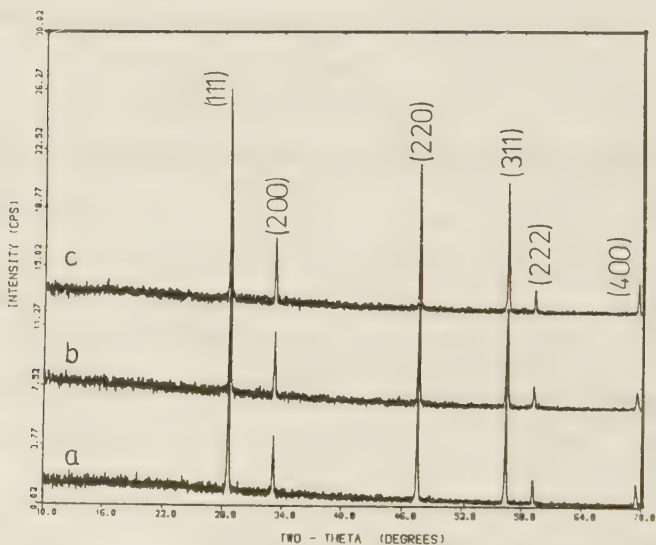


Abb.22

Pulverdiffraktogramme: a) CeO_2 (2); b) $B_4C:3CeO_2$ nach Glühen an Luft bei 1173K (3); c) (3) nach wässriger Aufarbeitung

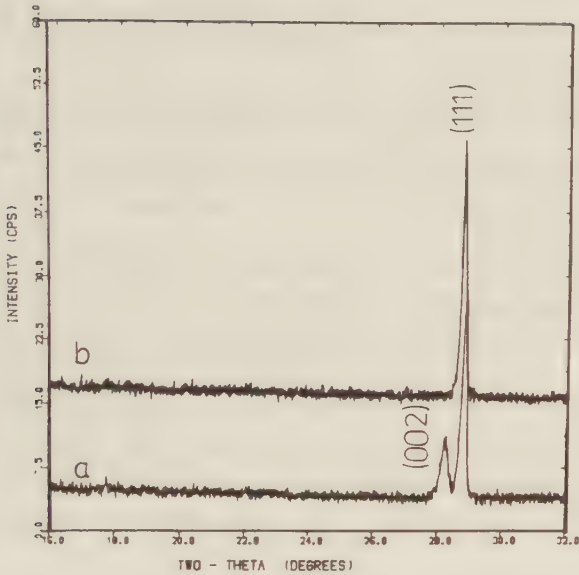


Abb.23

Pulverdiffraktogramme: a) $B_4C:3CeO_2$ (CeO_2 , 5x verwendet) nach Glühen an Luft bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung (4); b) $B_4C:3CeO_2$ nach Glühen an Luft bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung (3)

Eine neue kristalline Phase ist erst dann röntgenographisch nachzuweisen, wenn das Seltenerdoxid bereits 5x zur Oxidation von Borcarbid verwendet wurde (Probe (4)). Die Vergrößerung des 2-Theta Winkelbereichs $16,0^\circ$ bis $32,0^\circ$ (Abb.23) zeigt deutlich das Auftreten des (002)-Reflexes von Cermetaborat.

Der, bei der Umsetzung von B_2O_3 mit CeO_2 im entsprechend stöchiometrischen Verhältnis (Probe (5)), entstandene Festkörper zeigt nur die Beugungsreflexe des kubischen

Oxids. Die d-Wertsätze der untersuchten Präparate sind im Anhang tabelliert.

Im System $B_4C-CeO_2-O_2$ ist die Boratbildung sehr gering⁸. Dies bestätigt auch die chemische Analyse des heterogenen Festkörpers (Kapitel 4.5). Verwendet man Cerdioxid nach Wasserbehandlung mehrmals für B_4C -Aufschlüsse, so läßt sich nach 5-maliger Wiederverwendung $Ce(BO_2)_3$ im Pulverdiffraktogramm nachweisen. Vermutlich bildet sich bei jeder Oxidation im Spurenbereich wasserunlösliches Cermetaborat, das aber in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenbeugungsmethode liegt. Erst nach mehreren Aufschlußzyklen hat sich das Borat in dem Maße angereichert, daß es auch röntgenographisch erfaßt wird.

Aus der Existenz des Cermetaborats läßt sich auf eine Wechselwirkung von CeO_2 und B_2O_3 schließen, wobei jedoch keine quantitative Umsetzung zwischen den beiden Oxiden stattfindet. Ändert sich hierbei der kristalline Zustand entweder durch Kornwachstum und Rekristallisation (Teilchenvergrößerung) oder durch allmähliches Auflösen in eine feinteiligere Phase, so erfolgt Verstärkung oder Schwächung der Linienintensitäten der Beugungsreflexe.

⁸ Vergleichende Versuche im Temperaturbereich 1273K-1573K zeigten, daß erst bei $T > 1473K$ deutliche Boratbildung einsetzt. Es entsteht ein heterogener Festkörper aus krist. CeO_2 und braunem Cerboratglas.

4.2.2.2 Teilchengrößenbestimmung

Bei den Untersuchungen wird mit streng monochromatischer $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gearbeitet. Dies führt zu Unterdrückung der sonst auftretenden Dublettlinie $\text{CuK}\alpha_2$ bei den Linieneprofilen.

Man bestimmt die experimentellen Halbwertsbreiten der CeO_2 -Proben in Abhängigkeit von der Einsatzdauer und der Probenbehandlung. Die Präparate werden, um eventuell gebildetes Cermetaborat zu eliminieren, mit 12N HCl extrahiert (Probe(1a) mit (5a)); Tab.XI) und anschließend im Vergleich

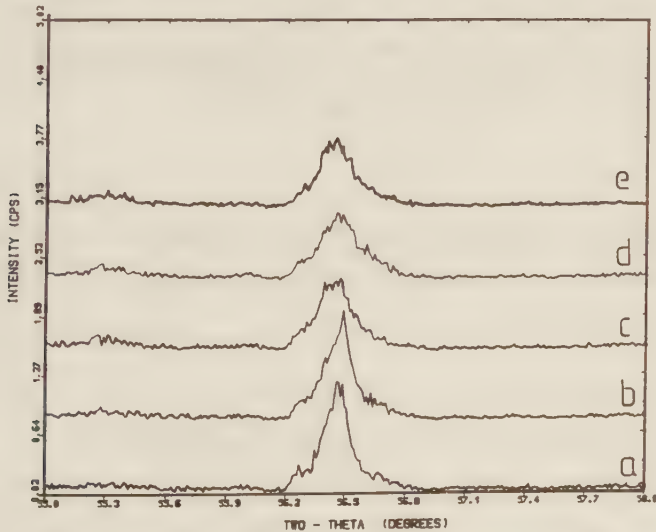


Abb.24

(311)-Reflex von CeO_2 : a) CeO_2 1x verwendet; b) CeO_2 2x verwendet; c) CeO_2 3x verwendet; d) CeO_2 4x verwendet; e) CeO_2 5x verwendet;

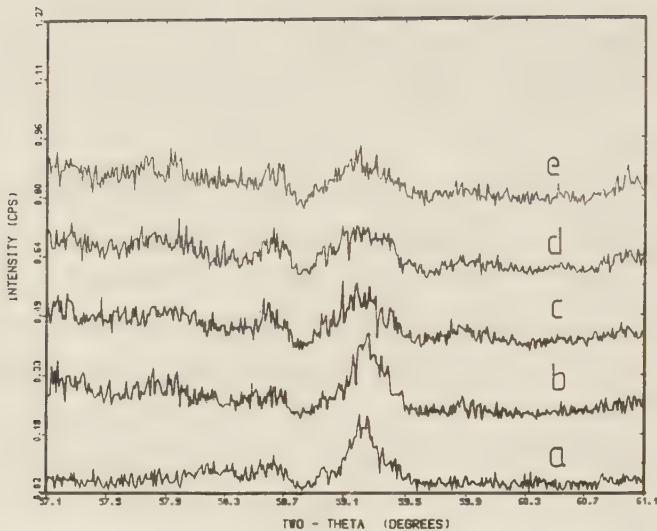


Abb.25

(222)-Reflex von CeO₂: a) CeO₂ 1x verwendet; b) CeO₂ 2x verwendet; c) CeO₂ 3x verwendet; d) CeO₂ 4x verwendet; e) CeO₂ 5x verwendet;

zu den wässrig aufgearbeiteten Proben ((1) mit (5); Tab.XI) ebenfalls einer Linienprofilanalyse unterzogen.

Die Breite eines Röntgenreflexes setzt sich einerseits aus den spektralen und geometrischen Verbreiterungseinflüssen und andererseits aus der Teilchengröße bzw. durch Gitterstörungen bedingte Verbreiterung zusammen⁹.

⁹ Die geometrischen Verbreiterungseinflüsse werden durch die endliche Breite von Antikathode und Detektorspalt, die Höhendivergenz des Strahlengangs, die Abweichung der ebenen Probe vom Fokussierkreis sowie durch die Eindringtiefe der Strahlung in die Probe hervorgerufen.

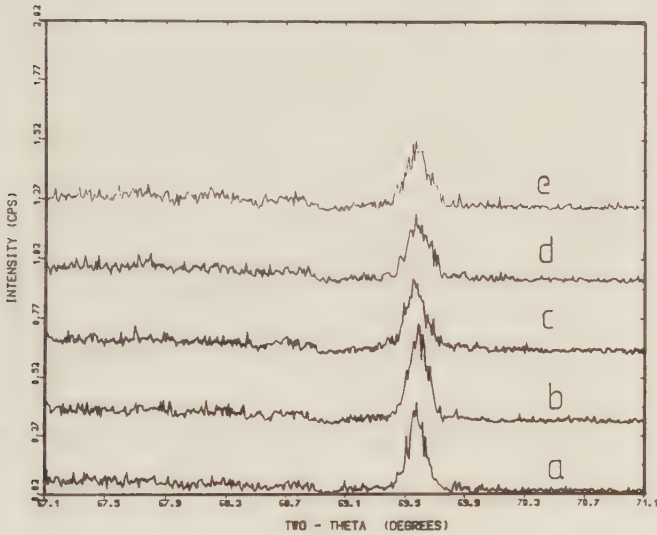


Abb.26

(400)-Reflex von CeO_2 : a) CeO_2 1x verwendet; b) CeO_2 2x verwendet; c) CeO_2 3x verwendet; d) CeO_2 4x verwendet; e) CeO_2 5x verwendet;

Da sich die experimentell gefundene Linienbreite β_{exp} in der Regel nicht additiv aus der physikalischen Linienbreite β_{phys} und dem instrumentellen Verbreiterungsanteil β_{inst} zusammensetzt, ist eine einfache Separation von β_{phys} nicht möglich.

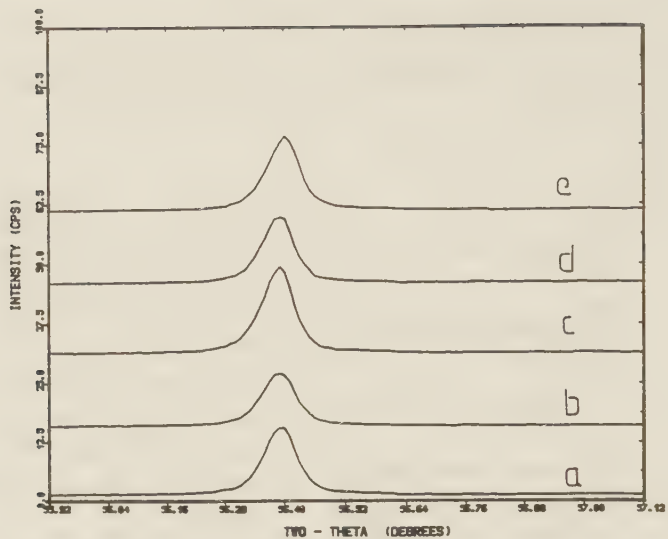


Abb.27

(311)-Reflex der CeO_2 -Proben a) mit e) aus Abb.24 nach Extraktion mit 12N HCl

Auf die instrumentellen Einflüsse auf die Linienbreite wird hier nicht eingegangen, da nur relative Änderungen der Halbwertsbreiten betrachtet werden und alle Röntgenbeugungsversuche unter denselben geometrischen Bedingungen erfolgen.

Um Aussagen über die Formänderung der jeweiligen Interferenzlinien treffen zukönnen, genügt es die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten β_{exp} der einzelnen Proben qualitativ miteinander zu vergleichen (Tab.XI).

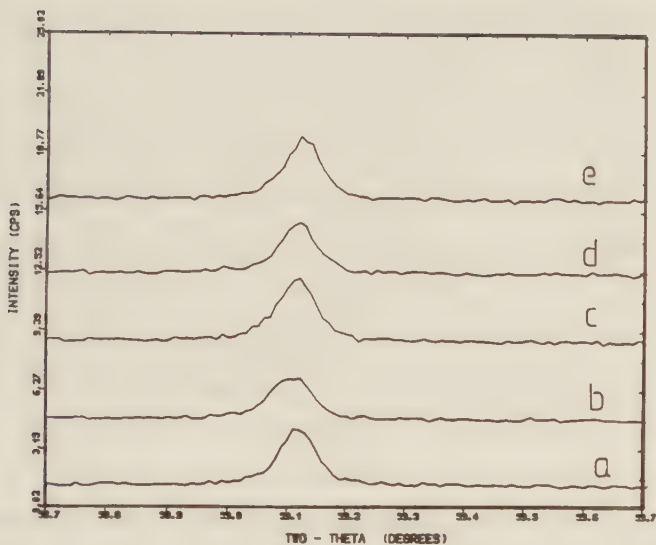


Abb.28

(222)-Reflex der CeO_2 -Proben a) mit e) aus Abb.25 nach Extraktion mit 12N HCl

In Abb.24 mit Abb.26 ist der Gang der Linienbreite für die wässrig aufgearbeiteten Proben in Abhängigkeit von der Verwendungshäufigkeit jeweils für den (311), (222) und (400) Reflex dargestellt. Bei allen drei Interferenzlinien ist eine Peakverbreiterung zu beobachten. Nach salzsaurer Aufarbeitung erhält man die in Abb.27, Abb.28 und Abb.29 wiedergegebenen Linienprofile, die keine Peakverbreiterung mehr aufweisen.

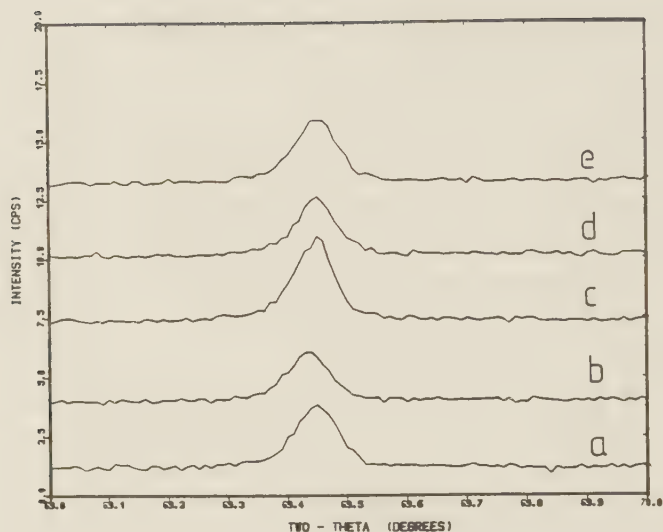


Abb.29

(400)-Reflex der CeO_2 -Proben a) mit e) aus Abb.26 nach Extraktion mit 12N HCl

Nichtstöchiometrische Cerdioxidphasen sind in der Literatur eingehend beschrieben und untersucht worden. Nach CHANG und BLUMENTHAL /120/ besitzt Defekt- CeO_2 zweifach negativ geladene Sauerstofflöcher, die sowohl durch Verunreinigungen, als auch durch Nichtstöchiometrie hervorgerufen werden. Über die Ionisation der Sauerstoffleerstellen in Abhängigkeit von der Temperatur und p_{O_2} herrscht noch Unklarheit. SORENSEN /87/ und BEVAN /84/, /121/ beschreiben eine Defektstruktur mit Sauerstoffleerstellen und gleichzeitiger Reduktion von zwei Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} -Ionen. Die Flußspatstruktur bleibt bis $\text{CeO}_{1,72}$ erhalten, es tritt aber

zur stöchiometrischen α -Phase noch eine rhomboedrische β -Phase auf. Diese β -Phase ist bereits bei einer Zusammensetzung von $\text{CeO}_{1,947}$ in Gegenwart der α -Phase nachzuweisen. Nach BAN et al. /122/ sind die Interferenzen im Röntgenpulverdiagramm von CeO_2 mit geringem O-Defizit verbreitert und die Gitterkonstante a ist um etwa 0,2% größer, als bei stöchiometrischem CeO_2 . Bei Insertion von Bor ins Gitter des Cerdioxids beobachtet KHODAKOV genau den gegenteiligen Effekt, eine Verschiebung zu größeren Theta-Werten und damit eine Abnahme der Gitterkonstanten.

Die eigenen Untersuchungen an den mehrfach verwendeten Seltenerdoxiden zeigen, daß die Formänderung der Interferenzlinien in Abb.24 mit Abb.26 möglicherweise durch eine Untergrunderhöhung durch Cermetaborat hervorgerufen wird.

Bei den reinen Cerdioxidproben (1a) mit (5a) ist weder das Auftreten der β -Phase, noch Linienverbreiterung, noch eine Verschiebung der Gitterkonstanten zu beobachten. D.h., daß während der einzelnen Oxidationszyklen keine Änderung der Kristallinität im Rahmen der Empfindlichkeit der Teilchengrößenbestimmung durch Röntgenbeugung auftritt, da sich eine Linienverbreiterung erst bei Partikelgrößen $< 2000\text{\AA}$ bemerkbar macht.

Tab.XI

Winkelabhängigkeit der physikalischen Linienbreite in Abhängigkeit vom Beugungswinkel und der Einsatzhäufigkeit des CeO_2

Nr.	Probe	Reflex	d[Å]	Beugungswinkel θ	Halbwertsbreite β_{exp}
(0)	CeO_2	(311)	1,6297	28,206	0,192
		(222)	1,5601	29,586	0,238
		(400)	1,3517	34,739	0,204
(1)	CeO_2 1x	(311)	1,6287	28,224	0,192
		(222)	1,5589	29,611	0,225
		(400)	1,3502	34,785	0,159
(2)	CeO_2 2x	(311)	1,6283	28,233	0,190
		(222)	1,5582	29,623	0,280
		(400)	1,3500	34,790	0,184
(3)	CeO_2 3x	(311)	1,6289	28,220	0,253
		(222)	1,5595	29,598	0,301
		(400)	1,3505	34,775	0,217
(4)	CeO_2 4x	(311)	1,6288	28,223	0,270
		(222)	1,5594	29,600	0,368
		(400)	1,3501	34,788	0,228
(5)	CeO_2 5x	(311)	1,6292	28,216	0,238
		(222)	1,5599	29,589	0,371
		(400)	1,3500	34,791	0,267

Fortsetzung von Tab.XI

Nr.	Probe	Reflex	d[Å]	Beugungs- winkel θ	Halbwerts- breite β_{exp}
(1a)	(1)	(311)	1,6312	28,178	0,106
	nach HCl	(222)	1,5617	29,552	0,096
		(400)	1,3524	34,718	0,142
(2a)	(2)	(311)	1,6312	28,178	0,111
	nach HCl	(222)	1,5618	29,550	0,122
		(400)	1,3526	34,713	0,119
(3a)	(3)	(311)	1,6312	28,177	0,101
	nach HCl	(222)	1,5616	29,554	0,100
		(400)	1,3525	34,717	0,104
(4a)	(4)	(311)	1,6312	28,177	0,101
	nach HCl	(222)	1,5616	29,554	0,096
		(400)	1,3524	34,718	0,104
(5a)	(5)	(311)	1,6309	28,182	0,102
	nach HCl	(222)	1,5616	29,555	0,113
		(400)	1,3524	34,719	0,112

4.2.3 Zusammenfassung

Die, bei der cerdioxidunterstützten Oxidation von Borcarbid, auftretenden Kristallpulver werden röntgenphasenanalytisch charakterisiert.

Den Hauptanteil bildet kubisches CeO_2 und in sehr geringer Menge monoklines $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$. Dieses Borat ist röntgenographisch erst dann nachweisbar, wenn das oxidationsunterstützende Agens CeO_2 mehrmals ($\geq 5\times$) für einen Aufschlußzyklus verwendet wurde.

Zur Überprüfung des kristallinen Zustands von CeO_2 in Abhängigkeit von der Einsatzhäufigkeit, untersucht man den Gang der Halbwertsbreiten der (311)-, (222)- und (400)-Reflexe mit dem Beugungswinkel. Mit zunehmender Einsatzhäufigkeit wird keine Linienverbreiterung beobachtet.

4.3 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Entstehen bei der Oxidation neben den bereits identifizierten Phasen amorphe Festkörper, so werden diese röntgenographisch nicht erfaßt. Eine geeignete Methode zur Charakterisierung von Gläsern stellt die Infrarot-Fourier-Spektrometrie (FT-IR) /59/, /123/-/125/, /153/ dar. Die IR-Analyse ist vor allem zur Bestimmung von Hauptkomponenten geeignet, ferner auch zum Nachweis von Nebenbestandteilen, sofern diese nicht in zu geringer Konzentration vorliegen (ca.1%). Spurenverunreinigungen können im allgemeinen nicht erfaßt werden /112/.

4.3.1 Experimentelles

Die Infrarotabsorptionsspektren der Proben aus Tab.XII werden mit einem Nicolet 5 ZDX Infrarot-Fourier-Spektrometer in KBr-Matrix aufgenommen¹⁰.

¹⁰ Die Transmissionstechnik kann bei den Proben verwendet werden, da die Teilchendurchmesser $\leq 10\mu\text{m}$ betragen und die eingestrahlte Wellenlänge im Bereich 5-20 μm liegt.

Tab.XII

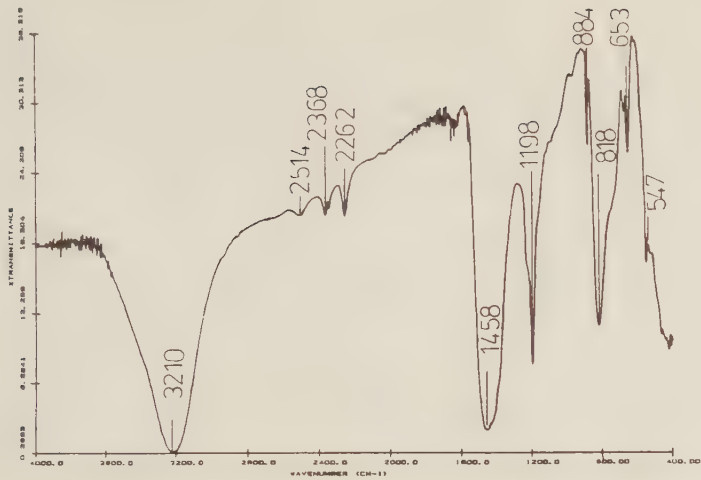
Proben zur IR-spektroskopischen Untersuchung

Nr.	Ausgangszusammensetzung der Probe	Behandlung
(1)	H_3BO_3	keine
(2)	CeO_2	nach Glühen bei 1173K
(3)	$B_4C : 3CeO_2$	nach Glühen bei 1173K
(4)	Probe (3)	nach Wasserbehandlung
(5)	$B_4C : 3CeO_2$ (CeO_2 5x verwendet)	nach Glühen bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung
(6)	$2B_2O_3 : 3CeO_2$	nach Glühen bei 1173K
(7)	Probe (6)	nach Wasserbehandlung
(8)	wässriges Eluat von Probe (3)	eingedampfte Lösung

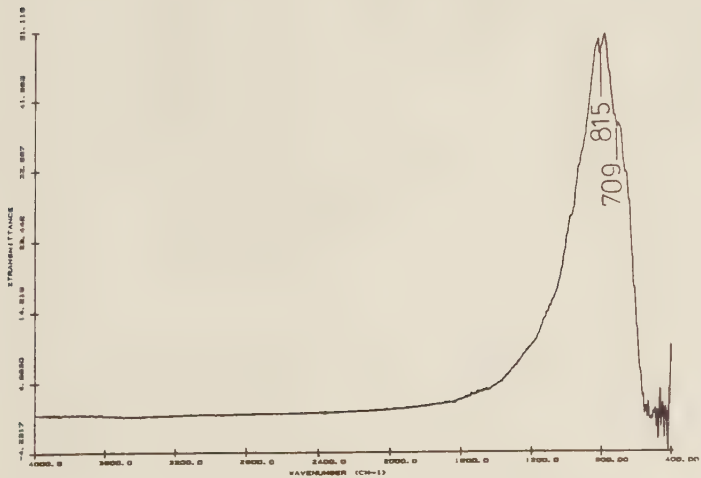
4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der beobachteten IR-Absorptionsbanden lassen sich die in Tab.XIII zusammengefaßten Festkörper identifizieren.

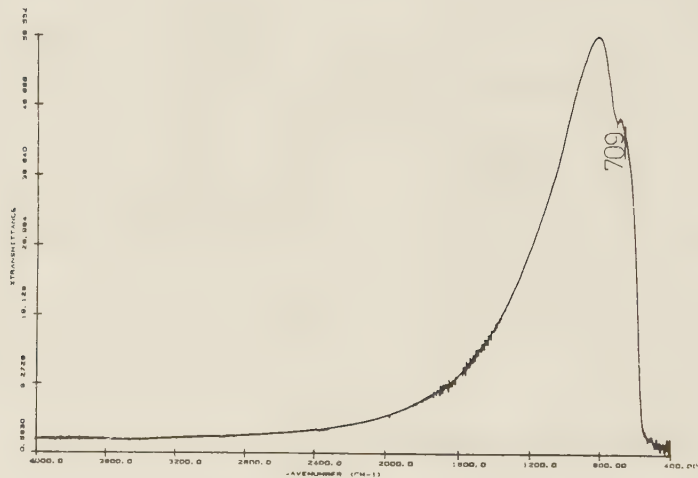
Die Daten der entsprechenden IR-Absorptionsspektren sind dem Anhang zu entnehmen. In Abb.30 sind die IR-Spektren der Proben (3) und (4) im Vergleich zu Borsäure und Cerdioxid wiedergegeben. Daraus wird ersichtlich, daß die Hauptkomponenten des heterogenen Oxidationsprodukts aus



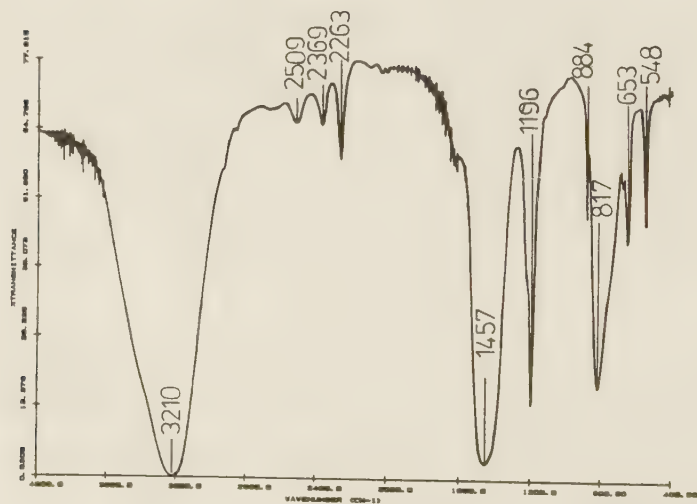
a) Probe (3)



b) Probe (4)



c) Probe (2)



d) Probe (1)

Abb.30

IR-Absorptionsspektren: a) $B_4C : 3CeO_2$ nach Glühen an Luft bei 1173K (Nr.(3)); b) Probe (3) nach Wasserbehandlung; c) CeO_2 (Nr.(2)); d) H_3BO_3 (Nr.(1))

CeO_2 und B_2O_3 bzw. H_3BO_3 bestehen¹¹. Die Borsäure läßt sich durch wässrige Aufarbeitung aus dem Gemenge entfernen und ist nach Eindampfen des Eluats als H_3BO_3 nachweisbar (Probe (8)). Der wasserunlösliche Rückstand (Nr.(4)) liegt als CeO_2 vor. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann bei der Reaktion bei 1173K kein Cermetaborat nachgewiesen werden. Bei Probe (5) mit bereits zur Oxidationsunterstützung benutztem Cerdioxid tritt $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$ auf, das nach Auslaugen mit Wasser noch im IR-Spektrum sichtbar ist (Abb.31). Dies bestätigen auch VASILEV et al /127/, die nur eine geringe Löslichkeit von Cermetaborat in H_2O finden (bei $\text{pH}=6,35$; $\text{sol}=0,68\text{gl}^{-1}$).

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen.

¹¹ Da B_2O_3 stark hygroskopisch ist, tritt Überlagerung von oberflächlich entstandener Borsäure auf /126/.

Tab.XIII

IR-spektroskopisch identifizierte Phasen in den Proben (1)
mit (8) aus Tab.XI

Nr.	Identifizierte Phase	Literatur
(1)	H_3BO_3	/128/, /129/, /130/
(2)	CeO_2	/131/
(3)	H_3BO_3	
(4)	CeO_2	
(5)	$\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$	/76/
(6)	H_3BO_3	
(7)	CeO_2	
(8)	H_3BO_3	

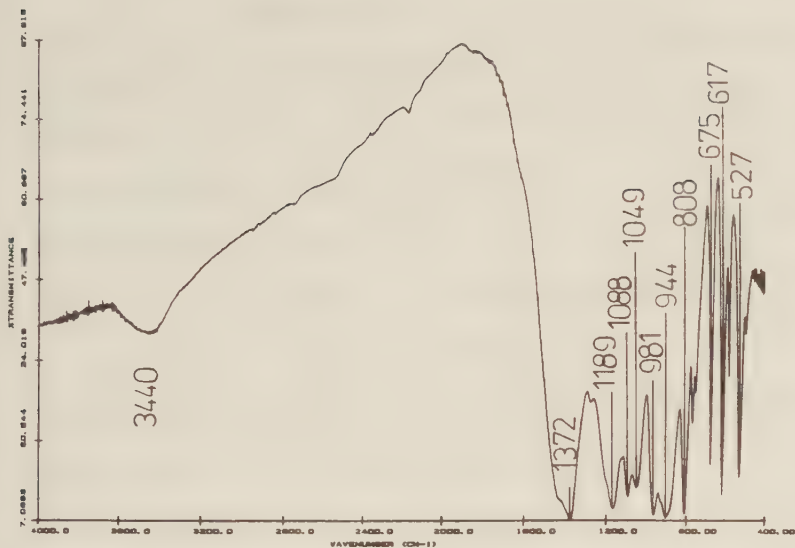


Abb.31

IR-Absorptionsspektrum: B_4C : $3CeO_2$ (CeO_2 5x verwendet) nach Glühen an Luft bei 1173K und anschließender wässriger Aufarbeitung (Nr.(5));

4.3.3 Zusammenfassung

Die qualitative Analyse der im System B_4C - CeO_2 - O_2 auftretenden Festkörper wird mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie durchgeführt.

Bei der Umsetzung von B_4C mit CeO_2 an Luft bei 1173K ist IR-spektroskopisch nur H_3BO_3 nachweisbar. Verwendet man das refraktäre Oxid mehrmals zur B_4C -Oxidation, so tritt wasserunlösliches $Ce(BO_2)_3$ als Nebenphase auf.

4.4 Atomemissionsspektrometrische Untersuchung

In der Optischen Emissionsspektralanalyse (OES) wird zur Bestimmung der chemischen Elemente die aus diskreten Energieänderungen der äußeren Elektronenschale herrührende Linienstrahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich als analytisches Signal verwendet. Aus dem Erscheinen bestimmter Spektrallinien, den sogenannten Nachweislinien, kann mit Sicherheit auf die Anwesenheit eines Elements in der Analysenprobe geschlossen werden. Dies ist die Grundlage der qualitativen Analyse. Aus der Strahldichte bzw. der Intensität einer Linie kann auf die Konzentration eines Elements geschlossen werden. Dies bildet die Grundlage der quantitativen Analyse. Da sich der Zusammenhang von Intensität einer Spektrallinie und Konzentration eines Analyselements nicht genau genug berechnen läßt, wird dieser durch Eichung mit Hilfe gleichartiger Proben bekannter Zusammensetzung empirisch ermittelt /132/.

Diese Analysenmethode wird zur Bestimmung von Bor in den wässrigen Eluaten angewendet¹². Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist hierfür ungeeignet, da Bor bei diesem Verfahren nur unvollständig in B^0 dissoziiert /132/. Spurenbestandteile, wie Cer aus CeO_2 bzw. $Ce(BO_2)_3$, werden ebenfalls in Lösung mittels OES analysiert.

¹² Für die Bestimmung höherer Borkonzentrationen ist die alkalimetrische Titration als Mannitoborsäure günstiger, da die Analysenfehler deutlich niedriger liegen.

Tab.XIV

Gerätedaten für das verwendete ICP-Atomemissionsspektrometer

HF-Generator	Plasmatherm HFD 1500 P mit automatischer Leistungskontrolle
Frequenz	27,12MHz
max. Ausgangsleistung	1500W
Plasmastand	Plasmatherm ICP 1500
Beobachtungshöhe	22mm über Spule
Fackel	Plasmatherm (Fassel-Typ)
Plasmagas	12lmin ⁻¹
Zerstäuber	Meinhard mit perist. Pumpe
Probelösungsansaugrate	0,7mlmin ⁻¹
Zerstäubervordruck	59psi
Zerstäubergas	1lmin ⁻¹
Monochromator	Jobin-Yvon 38VHR in Czerny-Turner-Aufstellung
Brennweite	1m
Gitter	holographisch, 3600Linien/mm
reziproke Lineardispersion	0,27nm/mm
Wellenlängenbereich	175 - 480nm
Photomultiplier	Hamamatsu R 106 HA
Rechner	Apple II mit Pascal-Software von Jobin-Yvon modifiziert

4.4.1 Experimentelles

4.4.1.1 Apparatives

Ein Atomemissionsspektrometer (AES) der Firma ISA-Instruments vom Typ Jobin-Yvon 38VHR mit induktiv gekoppelter Plasmafackel (ICP) als Anregungsquelle und einem hochauflösendem Monochromator wird für die Messungen verwendet. Die apparativen Daten sind Tab.XIV zu entnehmen.

4.4.1.2 Probenvorbereitung

Die gemäß 3.1.3 erhaltenen wässrigen Eluate werden, nach Abfritten vom unlöslichen Rückstand, quantitativ in Meßkolben übergeführt. Alle Manipulationen bei der Probenherstellung erfolgen, um eine Kontamination mit Bor aus dem Geräteglas zu vermeiden, in Quarzglas- oder TPX-Geräten.

4.4.1.3 Messvorgang

Eichung: Die Eichkurven zur Kalibrierung erhält man durch Bestimmung der Intensitäten der Analysenlinien für Elementkonzentrationen von $10\mu\text{gml}^{-1}$ - $1000\mu\text{gml}^{-1}$ Bor und $1\mu\text{gml}^{-1}$ Cer in synthetischen Lösungen.

Analyse: Die Messung und Auswertung der Nachweislinien erfolgt nach der Methode des absoluten Maximums. Hierbei wird die gemessene maximale Intensität zur Berechnung genommen. Bei den erwarteten niedrigen Cerkonzentrationen muß eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Vom Brutosignal der Emissionslinie von Cer wird die Untergrundintensität subtrahiert, die an einer störungsfreien Stelle im Spektrum ermittelt wird.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die charakteristischen Werte Backgroundequivalentconcentration (BEC) und Detectionlimit (DL) für die Analysenlinien von Bor und Cer in Abhängigkeit von der Matrix werden wie folgt bestimmt.

Der BEC-Wert ist ein Maß für die Empfindlichkeit der jeweiligen Messung /134/. Trägt man die Eichgerade als Funktion der Intensität $f(I)$ gegen die Konzentration c auf (Abb.32), so erhält man den BEC-Wert aus dem Schnittpunkt der Eichgeraden mit der y -Achse $[(x,y) \rightarrow (0, \text{BEC})]$. Rechnerisch ergibt sich mit

$$(4.1) \quad f(I) = aI - b \quad a = \text{Empfindlichkeit}$$

$$(4.2) \quad f(0) = -b$$

und

$$(4.3) \quad f(I_0) = aI_0 - b = 0$$

I_0 = Untergrundintensität

für den Achsenabschnitt b

$$-b = -aI_0$$

Der spektrale Untergrund, ausgedrückt in Konzentrationseinheiten (ppm bzw. ppb) des analysierten Elements wird als Backgroundequivalentconcentration BEC bezeichnet. Für den BEC-Wert gilt dann

$$(4.4) \quad \text{BEC} = -aI_0$$

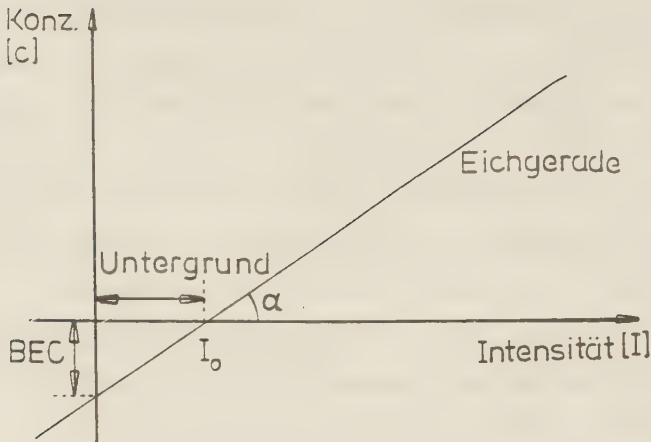


Abb.32

Eichgerade als Funktion $f(I) = aI - \text{BEC}$

Da die Empfindlichkeit a um so höher ist, um so größer die Intensität bei einer gegebenen Konzentration (d.h. um so kleiner die Steigung), bedeutet ein niedriger Wert für BEC bei gleichbleibendem Untergrund eine höhere Empfindlichkeit. Umgekehrt, und das ist der häufigere Fall, ist der BEC-Wert bei gleicher Empfindlichkeit ein Maß für den Untergrund.

Der BEC-Wert setzt sich aus Empfindlichkeit und Untergrund zusammen und wird somit von den gleichen Parametern beeinflusst, wie die einzelnen Faktoren. Das Plasma, die Probe selbst, der elektronische Untergrund des Photomultipliers (PM) und das Streulicht des optischen Systems verursachen die Untergrundintensität. Die Empfindlichkeit ist

abhängig von der verwendeten Analysenlinie, der Spektrometrumlumineszenz, der Hochspannung am PM und den physikalischen Eigenschaften der Probe (Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung). Der BEC-Wert selbst ist unabhängig von der Hochspannung am PM, da diese in den einzelnen Faktoren einen gegenläufigen Effekt hervorruft.

Die Werte für die Empfindlichkeit a und BEC sind für die Borbestimmung in Abhängigkeit von der Elementkonzentration in Tab.XV zusammengefaßt. Für Cer sind die entsprechenden Daten in Abhängigkeit von der Bormatrix in Tab.XVI angegeben.

Tab.XV

Analysenlinie λ , DL-Wert in H_2O , Empfindlichkeit a , BEC-Wert, Ausgangsleistung am HF-Generator und Zerstäuberdruck in Abhängigkeit von der Elementkonzentration von Bor in wässriger Matrix

Element	Analysenlinie [nm]	DL-Wert [μgml^{-1}]	Empfindlich- keit a	BEC-Wert [μgml^{-1}]
Bor I	249,773	0,184	0,00687	-7,93
Bor I	249,773	0,184	0,00094	-0,13
Bor I	249,773	0,184	0,00047	-1,65
Bor I	249,773	0,184	0,00031	-1,14
Bor I	249,773	0,184	0,00063	-1,03
Bor I	249,773	0,184	0,00003	-0,88

Matrix	Elementkon- zentration [μgml^{-1}]	Ausgangs- leistung (HF) [kW]	Zerstäuber- druck [psi]
H_2O	2000	1	59
H_2O	400	1	59
H_2O	200	1	59
H_2O	100	1	59
H_2O	20	1	59
H_2O	10	1	59

Tab.XVI

Analysenlinie λ , DL-Wert, BEC-Wert, Ausgangsleistung am HF-Generator und Zerstäuberdruck von Cer in Abhängigkeit von der Bormatrix

Element	Analysenlinie [nm]	DL-Wert [μgml^{-1}]	Empfindlich- keit a	BEC-Wert [μgml^{-1}]
Cer II	399,924	0,033	0,00004	-1,94
Cer II	399,924	0,088	0,00005	-2,91
Cer II	399,924	0,074	0,00004	-1,57
Cer II	399,924	0,191	0,00006	-5,29
Cer II	399,924	0,024	0,00005	-2,20
Cer II	399,924	0,079	0,00005	-4,19
Cer II	399,924	0,052	0,00004	-1,80

Matrix	Elementkon- zentration Ce [μgml^{-1}]	Ausgangs- leistung [kW]	Zerstäuber- druck [psi]
H ₂ O	5	0,8	52
10ppm B	5	0,7	59
20ppm B	5	0,7	59
100ppm B	5	0,7	59
200ppm B	5	0,8	52
400ppm B	5	0,7	59
2000ppm B	5	0,8	52

Detectionlimit (DL) ist die Konzentration, die einem Nettoanalysensignal entspricht, das das k-fache der Standardabweichung von 10 Untergrundmessungen beträgt:

$$(4.5) \quad DL = k\sigma_{I_0}a \quad \begin{array}{l} a = \text{Empfindlichkeit} \\ \sigma = \text{Standardabweichung} \end{array}$$

Im allgemeinen wird $k = 3$ verwendet. Mit

$$(4.6) \quad a = BEC / -I_0$$

ergibt sich für DL

$$(4.7) \quad DL = -3\sigma_{I_0}(BEC/I_0)$$

Der Betrag von Detectionlimit wird gemäß seiner Definition nach Gleichung (4.7) von Faktoren wie Probenmatrix, verwendete Analysenlinie und Instrumentation (HF-Generator, Plasma, PM, Spektrometer etc.) beeinflusst. Das Verhältnis σ_{I_0}/I_0 ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Intensitäten und ist abhängig von der Dauer und Anzahl der Messungen. D.h. es liefert eine Aussage über die Stabilität des Plasmas.

Bestimmungen mit einem DL-Wert von $3 \times 0,6\% \times BEC$ zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Untergrundintensität. Hiermit werden keine Angaben über die analytische Reproduzierbarkeit getroffen. Diese wird von der Elementkonzentration und der Meßzeit beeinflusst. Die praktische Grenze für

quantitative Bestimmungen liegt bei der 5-fachen Menge der DL-Konzentration /135/.

Die Berechnung von DL erfolgt für Bor in wässriger Lösung (Tab.XV) und für Cer in verschiedenen Bormatrices (Tab.XVI).

4.4.2.1 Bestimmung von Bor bei 249,773nm

Bor kann in der wässrigen Phase ohne chemische und spektrale Interferenzen bestimmt werden (Abb.33) /136/.

Die Meßergebnisse sind umgerechnet auf die Oxidationsraten des Borcarbids im System $B_4C-CeO_2-O_2$ in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und dem CeO_2 -Gehalt in Absatz 3.1 dargestellt.

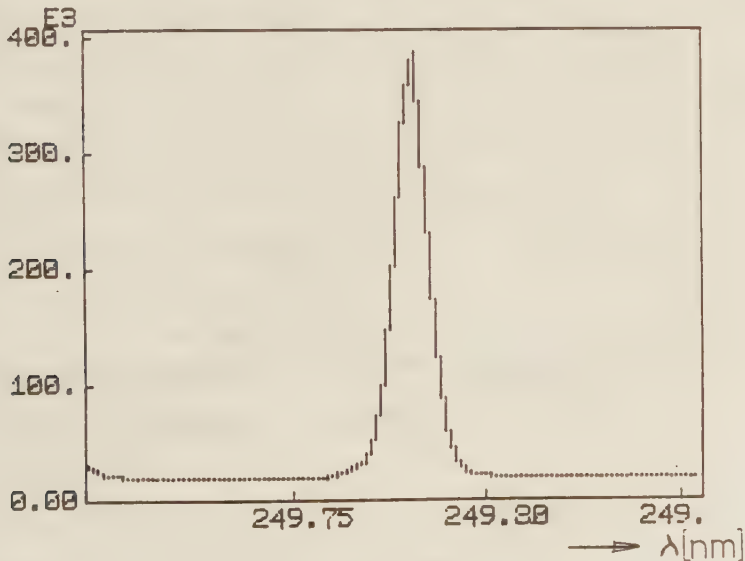


Abb.33

Analysenlinie bei $\lambda = 249,773\text{nm}$ für Bor in H_2O dest.

4.4.2.2 Bestimmung von Cer bei 399,924nm

Zur Überprüfung der Bildung einer wasserlöslichen, cerhaltigen Verbindung bei den unter 3.1 durchgeführten oxidativen Umsetzungen, wird in den wässrigen Eluaten jeweils die Konzentration an Cer im Spurenbereich ($<0,01\%$) bestimmt.

Die Untergrundkorrektur der als optimal erkannten Nachweislinie bei 399,924nm beträgt $-0,008\text{nm}$ und $+0,014\text{nm}$. In Abb.34 sind die Analysensignale für eine 1ppm Cer-Stammlösung, H_2O dest. und eine 160ppm borhaltige Probe wiedergegeben.

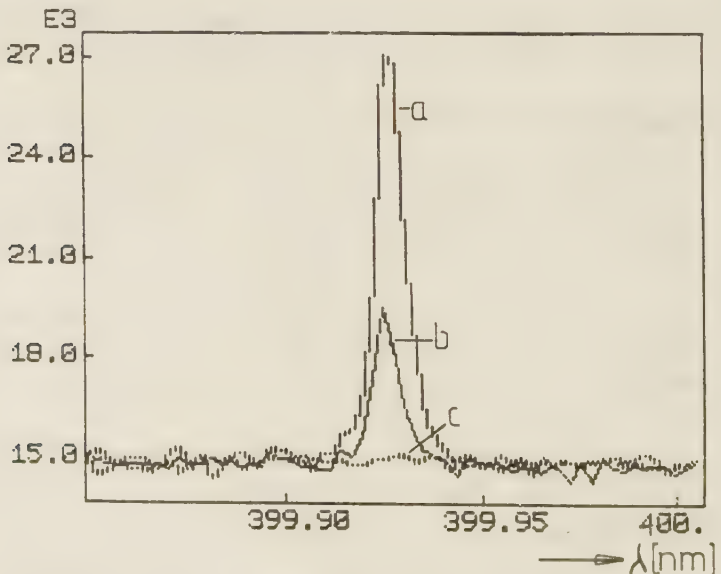


Abb.34

Analysenlinie bei $\lambda = 399,924\text{nm}$ für Cer in: a) 1ppm Cer-Stammlösung; b) 160ppm borhaltige Probe; c) H_2O dest.

Es treten keine spektralen und chemischen Interferenzen an den beobachteten Emissionslinien auf /136/. Der Cergehalt der untersuchten Proben liegt im Bereich von 0,1ppm Cer - 0,7ppm Cer. Eine quantitative Bestimmung ist bei diesen niedrigen Cergehalten nicht möglich, da der DL-Wert für Cer in einer 200ppm Bormatrix 0,024ppm beträgt (Tab.XVI). Desweiteren wird keine Korrelation zwischen Cergehalt und Reaktionsdauer beobachtet.

Bei der oxidativen Umsetzung von B_4C mit CeO_2 entsteht keine Cerverbindung, die in Wasser deutlich löslich ist.

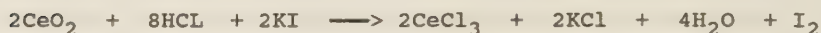
4.4.3 Zusammenfassung

Die wässrigen Eluate der CeO_2 -unterstützten Borcarbid-oxidation werden mittels ICP-AES auf ihre Elementzusammensetzung untersucht.

Nach Ermittlung der BEC- und DL-Werte für die jeweils empfindlichsten Analysenlinien von Bor und Cer in Abhängigkeit von der Matrix erfolgt die Elementbestimmung ohne chemische und spektrale Interferenzen. Der Gehalt an Bor entspricht der Oxidationsrate von B_4C . Cer kann nur im Spurenbereich an der Nachweisgrenze halbquantitativ nachgewiesen werden.

4.5 Analyse des festen Rückstands

Die bisher durchgeführten Untersuchungen, insbesondere die Röntgenphasenanalyse 4.2, zeigen, daß die kristalline Phase hauptsächlich aus CeO_2 besteht. Zur Kontrolle der Zusammensetzung des wasserunlöslichen festen Rückstands extrahiert man zuerst mit 12N HCl und schließt nach BUNSEN /137/ mit Kaliumjodid und Salzsäure gemäß



auf /151/, /152/¹³. Abb.35 gibt den Gang der Analyse als Flußdiagramm wieder.

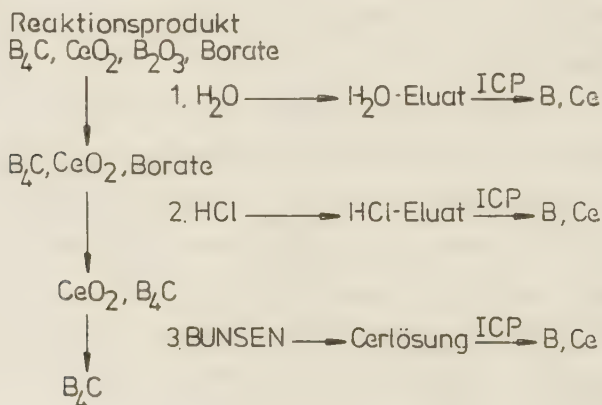


Abb.35

Flußdiagramm zur Analyse des Produktgemenges der B_4C -Oxidation mit CeO_2

¹³ Die Aufschlußmethode nach Bunsen wurde deshalb gewählt, da noch vorhandenes B_4C nicht angegriffen wird.

4.5.1 Experimentelles

4.5.1.1 Apparatives

Die Bestimmungen erfolgen mit dem unter 4.4.1.1 beschriebenen Atomemissionsspektrometer.

4.5.1.2 Probenvorbereitung

Der gemäß 3.1.3 erhaltene, wasserunlösliche Rückstand wird in 60ml 12N HCl refluxiert, abgefrittet und getrocknet. Anschließend führt man das Filtrat der ICP-AES-Bestimmung zu. Der Filterkuchen wird pro 400mg Probe mit 2g KI und 10ml 12N HCl versetzt und solange unter Rückfluß in einer Quarzapparatur erhitzt, bis sich eine klare, orange Lösung gebildet hat. Nach Abfiltrieren von festem Iod bzw. nicht umgesetztem B_4C füllt man mit H_2O dest. ad 250ml auf. Diese Stammlösung wird je nach zu bestimmenden Element entsprechend verdünnt.

4.5.1.3 Messvorgang

Eichung: Die Erstellung der Eichkurven erfolgt durch Bestimmung der Intensitäten der Analysenlinien für Elementkonzentrationen von $5\mu gml^{-1}$ Bor und $5\mu gml^{-1}$ Cer bzw. $10\mu gml^{-1}$ Cer in Standardlösungen gegen HCl- bzw. KI-HCl-Matrix.

Analyse: Die Messung und Auswertung der Nachweislinien wird, wie unter 4.4.1.3 angegeben, nach der Methode des absoluten Maximums durchgeführt. Entsprechend der Aufgabenstellung werden die Gerätebedingungen im Hinblick auf niedrige Nachweisgrenzen optimiert. Bei den zu erwartenden ge-

ringen Borkonzentrationen ist eine Untergrundkorrektur des Analysensignals notwendig.

4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die charakteristischen Werte der verwendeten Emissionslinien von Bor und Cer sind in Tab.XVII zusammengefaßt. Die Untergrundkorrektur für Bor an der Nachweislinie 249,773nm beträgt $-0,010\text{nm}$ und $+0,016\text{nm}$ ¹⁴. Beide Elemente lassen sich ohne spektrale und chemische Interferenzen nachweisen.

Die Analyse (Tab.XVIII) der wasserunlöslichen Festkörper (nach 3.1.3 dargestellt) zeigt, daß in der HCl-sauren Fraktion Cer und Bor im Gewichtsverhältnis 1:4,3 vorliegen. Dies spricht für das unter 4.2 (Röntgenographische Untersuchung) und 4.3 (Infrarotspektroskopische Untersuchung) gefundene Cermetaborat $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$. Die Konzentration an Cermetaborat beträgt, nach 1h Reaktionsdauer bei 1173K, 3,6Gew% an eingesetztem Cerdioxid. Löst man nach BUNSEN den HCl-unlöslichen Rückstand auf, so läßt sich nur Cer nachweisen¹⁵.

Bei CeO_2 , daß bereits 20x zur Oxidationsunterstützung verwendet wurde, hat sich Cermetaborat bis zu 53,0Gew% angereichert.

¹⁴ Die Nachweisgrenze für Bor liegt unter den angegebenen Versuchsbedingungen bei $\approx 0,1\text{ppm}$. D.h. in 100mg CeO_2 können noch $1 \times 10^{-5}\text{mg}$ Bor nachgewiesen werden.

¹⁵ Es hat also keine Insertion von Bor ins Cerdioxidgitter stattgefunden.

Tab.XVII

Analysenlinie λ , DL-Wert, BEC-Wert, Ausgangsleistung am HF-Generator und Zerstäuberdruck von Bor und Cer in Abhängigkeit von der Matrix

Element	Analysenlinie [nm]	DL-Wert [μgml^{-1}]	Empfindlich- keit a	BEC-Wert [μgml^{-1}]
Bor I	249,773	0,293	0,00005	-4,85
Bor I	249,773	0,025	0,00001	-0,69
Cer II	399,924	0,095	0,00005	-1,61
Cer II	399,924	0,054	0,00004	-1,58

Matrix	Elementkonzentration [μgml^{-1}]	Ausgangsleistung (HF) [kW]	Zerstäuberdruck [psi]
12N HCl	5	1	59
KI/HCl	5	1	59
12N HCl	5	0,8	59
KI/HCl	10	0,8	59

Tab.XVIII

Analysenergebnisse der unter 4.5.1.2 beschriebenen Proben

Nr.	Probe	Einwaage [mg]	Cergehalt [Gew%] an Einwaage	Borgehalt [Gew%] an Einwaage	Gewichts- verhält- nis B:Ce
(1)	HCl-Eluat CeO ₂ blank	101,2	0,002	---	---
(2)	CeO ₂ blank aufgelöst	222,5	99,1	---	---
(3a)	HCl-Eluat B ₄ C:3CeO ₂ 1173K/10min	606,1	0,7	0,2	1:4,2
(3b)	dto/20min	582,6	0,9	0,2	1:4,3
(3c)	dto/30min	665,1	0,6	0,1	1:4,2
(3d)	dto/40min	546,3	0,9	0,2	1:4,4
(3e)	dto/50min	559,8	0,7	0,2	1:4,3
(3f)	dto/60min	558,0	1,9	0,3	1:4,3
(4a)	Festkörper von (3a) aufgelöst	550,1*	98,8	---	---
(4b)	dto/(3b)	543,2*	97,3	---	---
(4c)	dto/(3c)	599,3*	99,5	---	---

Fortsetzung von Tab.XVII

Nr.	Probe	Einwaage [mg]	Cergehalt [Gew%] an Einwaage	Borgehalt [Gew%] an Einwaage	Gewichts- verhält- nis B:C
(4d)	dto/(3d)	510,0*	98,2	---	---
(4e)	dto/(3e)	524,7*	98,5	---	---
(4f)	dto/(3f)	518,9*	99,2	---	---
(5)	HCl-Eluat CeO ₂ (5x verwendet)	1723,4	53,0	11,7	1:4,4
(6)	Festkörper von (5) aufgelöst	804,3*	99,6	---	---

* Einwaage nach Abzug des nichtumgesetzten B₄C

4.5.3 Zusammenfassung

Die Zusammensetzung des wasserunlöslichen Rückstands der cerdioxidunterstützten Borcarbidoxydation wird atomemissionsspektrometrisch analysiert.

Es lassen sich zwei cerhaltige Festkörper nachweisen: Erstens eine HCl-lösliche Phase aus Cermetaborat, deren Konzentration mit wachsender Reaktionsdauer zunimmt. Nach 60min Umsatzzeit liegt das Metaborat mit 3,6Gew% und nach 20maliger Verwendung des Seltenerdoxids mit 53,0Gew% vor. Zweitens eine HCl-unlösliche Phase, die aus CeO₂ besteht.

4.6 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Die chemische Analyse des festen Rückstands (Kapitel 4.5) zeigt, daß sich CeO_2 bei 1173K gegenüber B_2O_3 nicht völlig inert verhält. Mit wachsender Reaktionsdauer entsteht in verstärktem Maße Cermetaborat. CeO_2 setzt sich jedoch nicht vollständig mit dem flüssigen B_2O_3 um, sondern wird lediglich an der Oberfläche korrodiert. Die damit einhergehende Veränderung der Oberflächentopographie läßt sich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersuchen.

Die Lichtmikroskopie (LM) ist wegen der zu geringen Auflösung ungeeignet. Es können nur Struktureinheiten, die in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge liegen (mittlere Wellenlänge $\lambda = 5 \times 10^{-7} \text{m}$), noch aufgelöst werden /139/. Eine wesentliche Verbesserung erreicht man mit dem Elektronenmikroskop, wobei die Auflösung etwa 1000mal besser ist (Auflösungsgrenze: 50–200Å). Während bei einem Lichtmikroskop mit zunehmender Vergrößerung die Schärfentiefe abnimmt, kann REM jede Oberfläche mit großer Schärfentiefe abbilden. Bei diesem Verfahren treffen Elektronen auf amorphe oder kristalline Stoffe, die sowohl inelastisch, als auch elastisch an der Probe gestreut werden. Zur Bilddarstellung werden elastisch gestreute, sogenannte Rückstreuelektronen (RE) und inelastisch gestreute, Sekundärelektronen (SE) ($\approx 50 \text{eV}$) verwendet¹⁶. Der plastische Eindruck der REM-Bilder resultiert aus einer lichtoptischen

¹⁶ Sie sind eine der vielen Möglichkeiten der physikalischen Wechselwirkung mit einem Festkörper (Augerelektronen, Phonen, x-ray, Kathodolumineszenz).

Analogie, wobei die Betrachtungsrichtung (Optik) der Einfallstrichtung des Elektronenstrahls (REM) entspricht.

Für die im folgenden beschriebenen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Abbildungen der Probenoberflächen im SE-Modus aufgenommen.

4.6.1 Experimentelles

4.6.1.1 Apparatives

Die REM-Untersuchungen der Proben wird mit einem JEOL CF 35 mit LINK-EDX durchgeführt.

4.6.1.2 Probenvorbereitung

Die Pulver werden nach Dispergieren in einem Ultraschallbad auf Aluminiumträger gebracht und mit einer Goldschicht versehen, die das Aufladen der Probe verhindert.

4.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Oberflächenuntersuchungen der in Tab.XIX aufgeführten Proben zeigen eine deutliche Änderung der Morphologie von CeO_2 bei der Umsetzung mit B_4C an Luft.

In der mit Wasser behandelten Probe (1) liegen derbe, durch Mahlung gebrochene Scherben, ohne erkennbaren, kristallinen Habitus vor (Abb.36a). Die Oxidation von B_4C in Gegenwart von CeO_2 , führt zur Ausbildung eines Schmelzüberzugs auf den CeO_2 -Körnern (Abb.36b). Nach Ablösen des Überzugs durch Wasser zeigt sich ein dem Edukt pseudomorpher Festkörper. Die CeO_2 -Scherben gehen unter Beibehaltung

ihrer ursprünglichen äußeren Form in Agglomerate aus verrundeten, isometrischen Teilchen über (Abb.36c).

Der Vergleich der Morphologie von Proben nach 1h Glühen (Abb.36e) und nach 5h Glühen (Abb.36f) zeigt daß die "schuppige" CeO_2 -Oberfläche (Abb.36f) zunehmend durch das flüssige Bortrioxid angegriffen wird. Bei CeO_2 -Proben, die bereits 5x im Reaktionskreislauf geführt wurden (Abb.36g) erkennt man deutlich die Kornverfeinerung.

Nach der Behandlung mit 12N HCl liegt eine völlig andere Oberflächentopographie vor. Abb.36h zeigt Teilchen mit rhomboedrischem Habitus, glatten Flächen und Kanten, die eine durchschnittliche Größe von $4\mu\text{m}$ besitzen.

CeO_2 ($\approx 10\mu\text{m}$) wird also an den Korngrenzen unter Ausbildung eines Cermetaboratüberzugs angegriffen und geht dabei in eine feinteiligere Phase ($\approx 4\mu\text{m}$) über.

Tab.XIX

Rasterelektronenmikroskopisch untersuchte Proben

Nr.	Ausgangszusammensetzung	Behandlung
(1)	CeO_2	wässrige Aufarbeitung
(2)	$\text{B}_4\text{C} : 3\text{CeO}_2$	1h Glühen an Luft bei 1173K
(3)	Probe (2)	wässrige Aufarbeitung
(4)	$\text{B}_4\text{C} : 3\text{CeO}_2$	5h Glühen an Luft bei 1173K und wässrige Aufarbeitung
(5)	$\text{B}_4\text{C} : 3\text{CeO}_2$ (CeO_2 5x verwendet)	Glühen an Luft bei 1173K und wässrige Aufarbeitung
(6)	Probe (5)	Extraktion mit 12N HCl

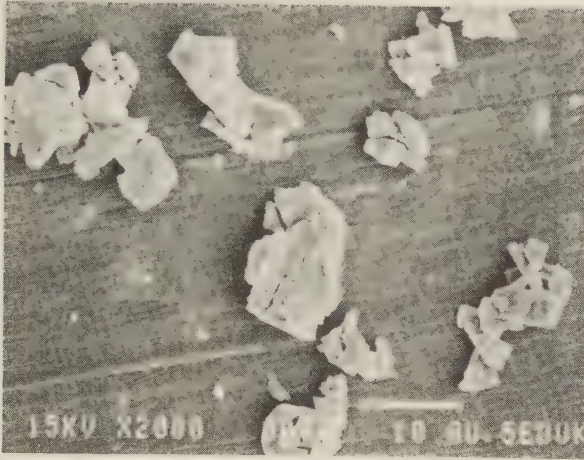


Abb.36a

Probe (1): Cerdioxid nach Behandlung mit Wasser (REM x2000)

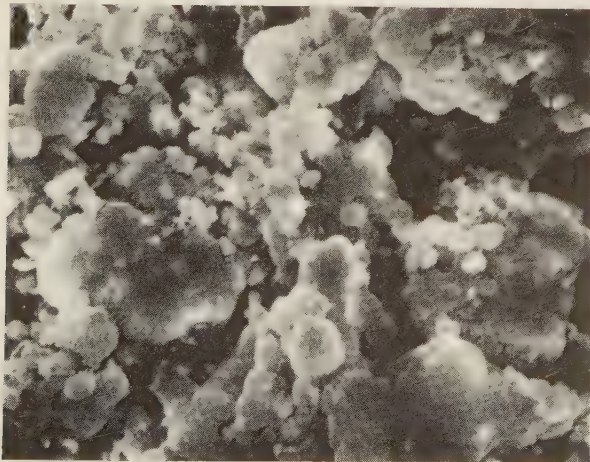


Abb.36b

Probe (2): $B_4C : 3CeO_2$ nach 1h Glühen an Luft bei 1173K
(REM x2000)



Abb.36c

Probe (4): $B_4C : 3CeO_2$ nach 5h Glühen an Luft bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung (REM x2000)

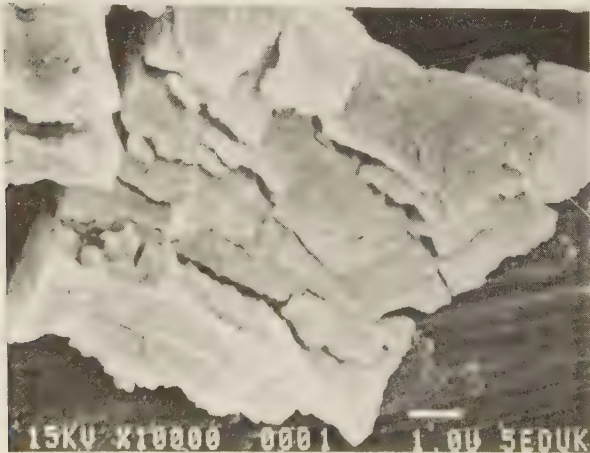


Abb.36d

Probe (1): Cerdioxid nach Behandlung mit Wasser (REM x10000)

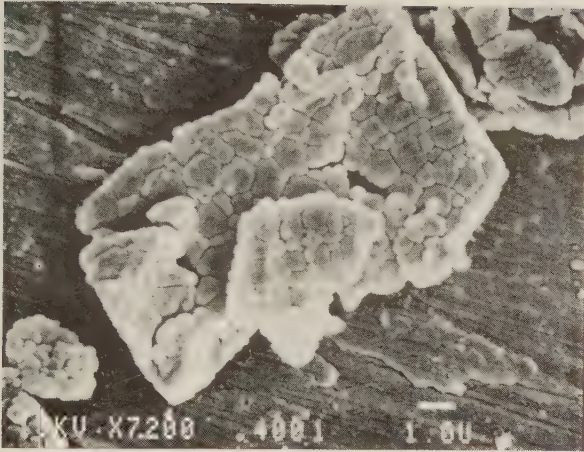


Abb.36e

Probe (3): $B_4C : 3CeO_2$ nach 1h Glühen an Luft bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung (REM x7200)

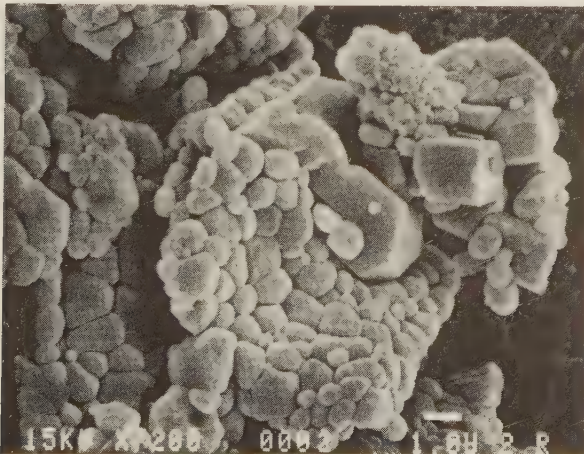


Abb.36f

Probe (4): $B_4C : 3CeO_2$ nach 5h Glühen an Luft bei 1173K und anschließender Wasserbehandlung (REM x7200)



Abb.36g

Probe (5): $B_4C : 3CeO_2$ (CeO_2 5x verwendet) nach Glühen an Luft bei 1173K und wässriger Aufarbeitung (REM x5400)



Abb.36h

Probe (6): wasserunlöslicher Rückstand von Probe (5) nach Extraktion mit 12N HCl (REM x5400)

4.6.3 Zusammenfassung

Die Oberflächentopographie der bei der B_4C -Oxidation mit CeO_2 auftretenden festen Phasen wird rasterelektronenmikroskopisch bestimmt.

Das Reaktionsprodukt liegt als inhomogenes Gemenge eines Festkörpers und einer erstarrten Schmelze vor. CeO_2 reagiert mit dem flüssigen B_2O_3 in einer topochemischen Reaktion, wobei die CeO_2 -Scherben unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Form in Agglomerate aus verrundeten, isometrischen Partikeln übergehen, die einen säurelöslichen Überzug besitzen. Nach Entfernen dieses Überzugs zeigen die Teilchen glatte Flächen und teilweise rhomboedrische Gestalt.

Während der B_4C -Oxidation erfolgt Kornverfeinerung des CeO_2 via Kornteilung (Edukt: $d=10\mu m$; nach Reaktion: $d=4\mu m$).

5 DISKUSSION DER CERDIOXIDUNTERSTÜTZTEN OXIDATION VON BORCARBID

Borcarbid wird in der Nukleartechnologie dank des hohen Neutroneneinfangquerschnitts des ^{10}B -Isotops in Form von Steuerstäben in Kernreaktoren eingesetzt. Das während der Neutroneneinfangprozesse teilweise zerstörte Borcarbid soll aus wirtschaftlichen und ökologischen Erwägungen wieder aufgearbeitet werden.

Als ein geeignetes Verfahren, das den eingangs beschriebenen Anforderungen genügt, erweist sich die oxidative Umsetzung von B_4C zu B_2O_3 und CO_2 in Gegenwart von CeO_2 .

Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß eine Pulvermischung aus Borcarbid ($d=90\mu\text{m}$) und CeO_2 ($d=10\mu\text{m}$) im Molverhältnis 1:3 bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2}=0,2\text{bar}$ auf 1173K erhitzt wird. Anschließend entfernt man das Reaktionsprodukt durch wässrige Aufarbeitung als Borsäure und verwendet das wasserunlösliche Cerdioxid für einen neuen Aufschluß.

Die Vorzüge dieser Methode liegen darin, daß

- die vollständige Oxidation von B_4C in Gegenwart von CeO_2 bei 1173K anstatt 1473K erfolgt.
- sich die Umsatzrate in einer B_4C - CeO_2 -Mischung ($\text{CeO}_2 \approx 330\text{Mol}\%$) nach 60min um den Faktor 3,5 erhöht.
- das zu eliminierende Bor bereits in der gewünschten Form als Bortrioxid bzw. Borsäure vorliegt.
- das verwendete CeO_2 im Kreislauf geführt wird.

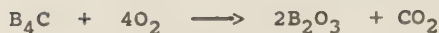
- der apparative Aufwand sehr gering und die Handhabung einfach ist.

Die Oxidierbarkeit von B_4C , sowie der Einfluß von Cerdioxid auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

5.1 Phänomenologische Beschreibung der oxidativen

Umsetzung von B₄C

Thermodynamisch ist B₄C bzgl. der Verbrennung an Luft instabil. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{298}° für die Umsetzung



ergibt sich mit

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2\Delta G_f[\text{B}_2\text{O}_3] + \Delta G_f[\text{CO}_2] - 4\Delta G_f[\text{O}_2] - \Delta G_f[\text{B}_4\text{C}]$$

$$\text{zu } \Delta G_{298}^{\circ} = -2738,72 \text{ kJmol}^{-1} / 141 // 142 / .$$

Da die Thermodynamik jedoch nicht die Zeit als Variable einschließt, können keine Aussagen über die Geschwindigkeit der Oxidation getroffen werden.

Experimentell beobachtet man Korrosion der Borcarbidoberfläche durch Luft ab 873K, die aber bald infolge der Ausbildung einer B₂O₃-Schicht zum Stillstand kommt. Eine vollständige Umsetzung des Carbid- ist erst bei T>1473K möglich.

In der Anfangsphase der Reaktion der Sauerstoffatmosphäre mit der Borcarbidoberfläche bilden sich B₂O₃-Keime, die rasch lateral zusammenwachsen und nach kurzer Zeit die Substratoberfläche mit einer geschlossenen Oxidhaut überziehen. Von diesem Zeitpunkt an wird das weitere Schichtwachstum durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanten durch die B₂O₃-Schicht bestimmt.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion läßt sich mit der Gleichung

$$\Delta z = kt^n$$

beschreiben. Der Exponent n beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur $n_{973K}=0,52$; $n_{1073K}=0,71$ und $n_{1173K}=0,40$.

Bei $T=973K$ gilt also in guter Näherung ein parabolisches Zeitgesetz mit

$$k_{T/973K}=6,03 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Für die Umsetzungen bei höheren Temperaturen beobachtet man ein logarithmisches Zeitgesetz. Nach anfänglich verstärkter Oxidation nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch ab. Dies erklärt sich mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts. Die Abnahme der Viskosität des flüssigen Boroxids mit steigender Temperatur führt zu einem verstärkten Fluß von der Probenoberfläche. Bei 1173K bewirkt dieser B_2O_3 -Transport, daß B_4C -Partikel mit unterschiedlich dicker Oxidschicht vorliegen. Die oberen Teilchen in der Pulverschüttung besitzen einen dünnen Oxidfilm und werden infolgedessen stärker angegriffen, als die unteren Teilchen, die in einer B_2O_3 -Schmelze vorliegen (Abb.37). Dieser Effekt führt zu einem ungleichmäßigen Sauerstoffangriff, der einen veränderten Zeitverlauf der Oxidation vorgibt¹⁷.

¹⁷ Genau genommen stellen die Zeitgesetze nur eine makroskopische Beschreibung des Gesamtsystems dar. Die Oxidationsraten in Abhängigkeit von der Zeit geben nur einen Mittelwert wieder und liefern keine Aussage über Reaktionsgeschwindigkeit eines einzelnen B_4C -Teilchens. Es liegen ei-

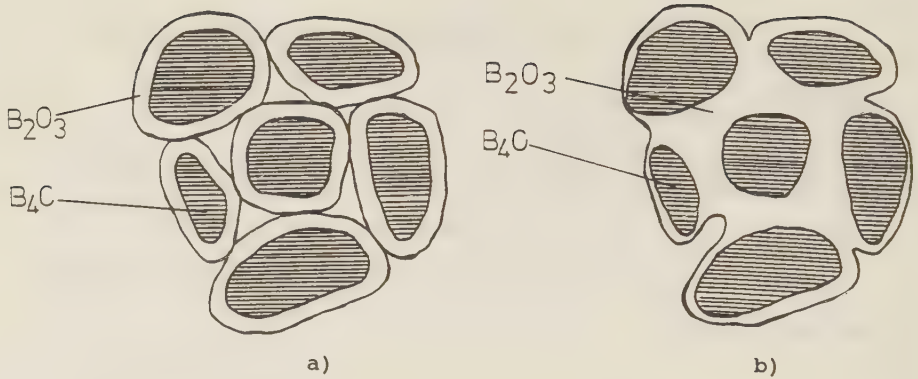


Abb.37

Schematische Darstellung der B_2O_3 -Schicht, die sich auf der B_4C -Oberfläche in Pulvermischungen ausbildet a) bei 973K; b) bei 1173K;

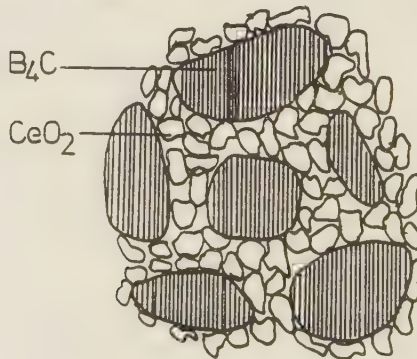


Abb.38

Schematische Darstellung der Pulverschüttung aus B_4C und CeO_2

nerseits unterschiedlich reaktive Oberflächen vor und andererseits sind an verschiedenen geometrischen Orten zu selben Zeitpunkten unterschiedlich dicke Oxidschichten vorhanden.

In Gegenwart von Cerdioxid gilt in erster Näherung innerhalb 60min ein parabolisches Zeitgesetz mit $n_{1173K}=0,58$ und

$$k_{T/1173K} = 4,902 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Der Angriff der Carbidoberfläche durch Sauerstoff ist gegenüber reinem B_4C signifikant erhöht. Infolgedessen muß die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht B_2O_3 durch CeO_2 beeinträchtigt werden.

Die feinen Cerdioxidteilchen umgeben die Borcarbidpartikel und behindern durch mechanischen Kontakt das Fließen von B_2O_3 zu benachbarten B_4C -Körnern und damit die Ausbildung unterschiedlich starker Oxidschichten (Abb.38). CeO_2 wird von B_2O_3 benetzt und bewirkt eine Abnahme der Produktmenge auf den Carbidkörnern. Daraus resultiert eine Verkürzung der Diffusionsstrecke für die Reaktanten.

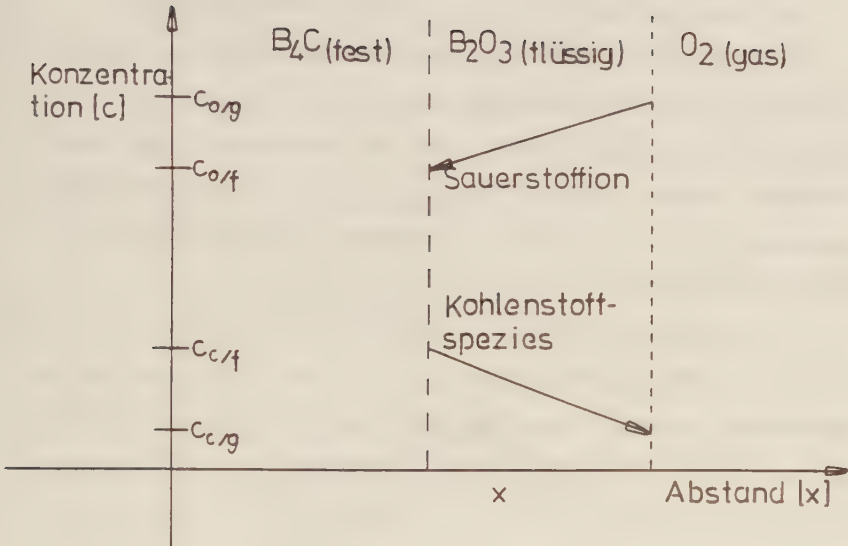
Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck nimmt die Reaktionsrate im System $B_4C-CeO_2-O_2$ proportional $P_{O_2}^n$ zu, wobei $n=0,5$. Für den Reaktionsablauf ist, wie bei reinem Borcarbid, die Diffusion von Sauerstoffionen durch den B_2O_3 -Film mitverantwortlich. Diffundieren Anionen durch die Produktschicht, so müssen zum Ladungsausgleich positive Ladungsträger transportiert werden. Nach HARVEY /51/ handelt es sich hierbei um einen Kohlenstoffkomplex " CO^{2+} ", der an der Grenzfläche $B_2O_3(\text{flüssig})/O_2(\text{gas})$ zu CO_2 umgesetzt wird. Während der Oxidation bilden sich Gradienten der diffundierenden Spezies aus, die die treibende Kraft der Reak-

tion darstellen. Die Entstehung der Produktschicht erfolgt an der Phasengrenze $B_4C_{(fest)}/B_2O_{3(flüssig)}$.

Für die Ausbildung der Oxidschicht sind demnach die gleichen Diffusionsvorgänge (Abb.39) verantwortlich, wie bei reinem $B_4C^{[18]}$. Die Zunahme der Umsatzrate basiert lediglich auf einem erhöhten B_2O_3 -Transport von der Probenoberfläche. Die Geschwindigkeit der Benetzung des CeO_2 kann durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks nicht heraufgesetzt werden.

Die qualitative und quantitative Analyse zeigt, daß der B_2O_3 -Fluß nicht nur physikalisch durch Benetzung, sondern auch chemisch durch Verbindungsbildung mit dem Seltenerdoxid erhöht wird.

¹⁸ Die mikroskopische Deutung der Diffusionsvorgänge basiert auf in der Literatur beschriebenen Untersuchungen.



$c_{O/g}$ Konzentration an Sauerstoff in der Gasphase

$c_{O/f}$ Konzentration an Sauerstoff an der Grenzfläche

B_4C/B_2O_3

$c_{C/f}$ Konzentration an Kohlenstoffspezies an der Phasengrenze B_4C/B_2O_3

$c_{C/g}$ Konzentration an Kohlenstoffspezies in der Gasphase

Abb.39

Mechanismus der B_4C -Oxidation

5.2 Qualitative und Quantitative Analyse der Reaktionsprodukte

Der Gang der Analyse ist in Abb.40 wiedergegeben.

Das heterogene Reaktionsprodukt der oxidativen B_4C -Umsetzung wird zur Abtrennung wasserlöslicher Bestandteile entsprechend aufgearbeitet. Den so erhaltenen Festkörper behandelt man mit 12N HCl um schwerlösliche, amorphe Phasen abzutrennen und schließt den Rückstand mit salzsaurer KI-Lösung nach BUNSEN auf.

Zur phasenanalytischen Charakterisierung setzt man die Pulverdiffraktometrie (Kapitel 4.2) und die Fourier-Infrarotspektroskopie (Kapitel 4.3) ein. Die Elementbestimmungen werden atomemissionsspektroskopisch durchgeführt (kapitel 4.4 und 4.5).

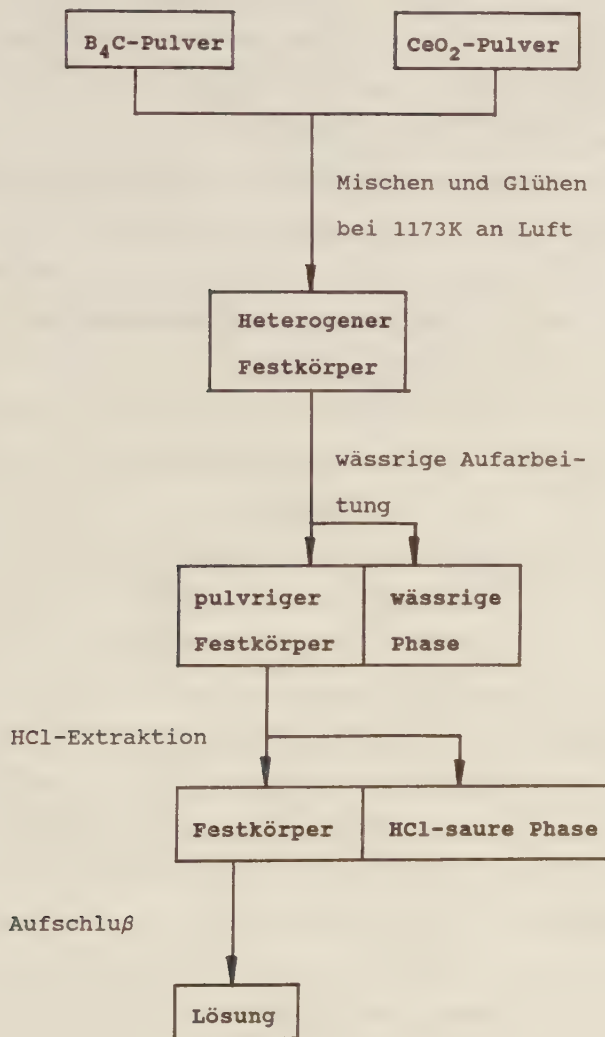


Abb.40

Flußdiagramm zur Aufarbeitung des heterogenen Festkörpers der B₄C-Oxidation im System B₄C-CeO₂-O₂

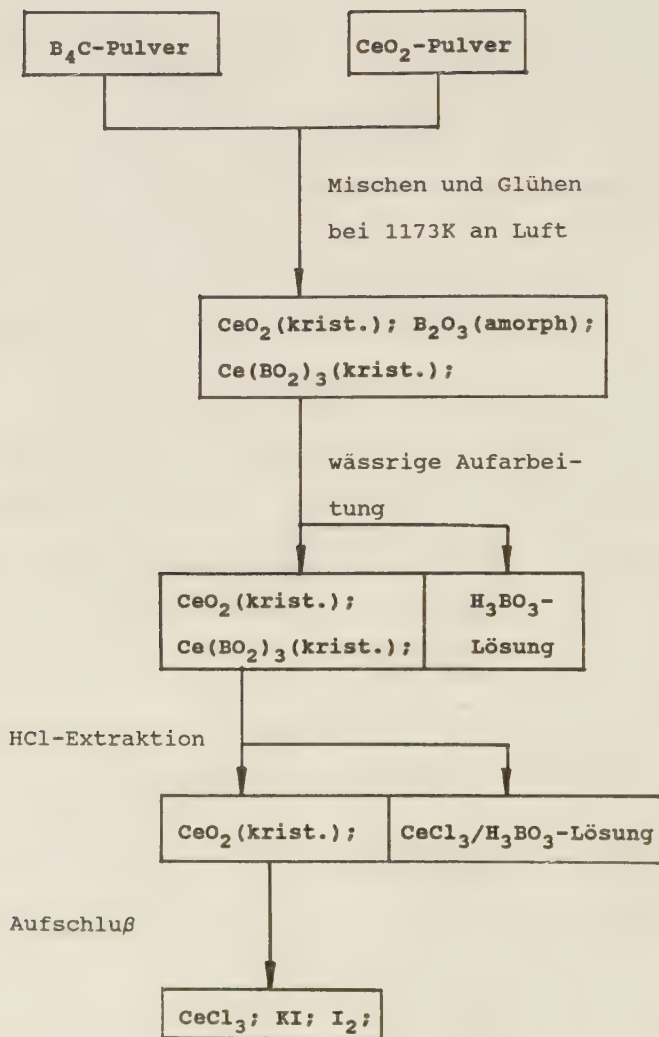


Abb.41

Produkte der B_4C -Oxidation in Gegenwart von CeO_2

Für das Gesamtsystem lassen sich die in Abb.41 angegebenen Verbindungen identifizieren.

Hauptoxidaionsprodukt ist glasiges B_2O_3 , das sich durch wässrige Aufarbeitung als Borsäure aus dem Produktmenge lösen läßt. Der unlösliche Rückstand besteht aus kubischem Cerdioxid und Cermetaborat, daß als Nebenphase in geringer Menge (3,6Gew%, je nach Reaktionsdauer und Probenhomogenität) vorliegt. Dispergiert man den Rückstand mit 12N HCl, so geht das Borat in Form von $CeCl_3$ und H_3BO_3 in Lösung. Der säureunlösliche Anteil erweist sich als CeO_2 , dessen Zusammensetzung durch Aufschluß und Bestimmung des Cergehalts überprüft wird.

Die in Abschnitt 4.6 beschriebenen Sekundärelektronenbilder zeigen, daß die CeO_2 -Oberfläche durch das flüssige B_2O_3 korrodiert wird.

Die CeO_2 -Scherben gehen unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen äußeren Form in Agglomerate aus isometrischen Teilchen über, die einen säurelöslichen Überzug aus $Ce(BO_2)_3$ besitzen.

Der Cermetaboratüberzug reduziert die spezifische Oberfläche von CeO_2 (Edukt: $1,174m^2g^{-1}$; Produkt: $0,427m^2g^{-1}$) deutlich. Entfernt man diesen Überzug, so hat sich die spezifische Oberfläche von CeO_2 geringfügig verkleinert ($0,907m^2g^{-1}$)¹⁹. Dies ist darauf zurückzuführen, daß B_2O_3 die CeO_2 -Kristallite an Korngrenzen und energetisch ausgezeichneten Stellen auf der Kristalloberfläche als $Ce(BO_2)_3$

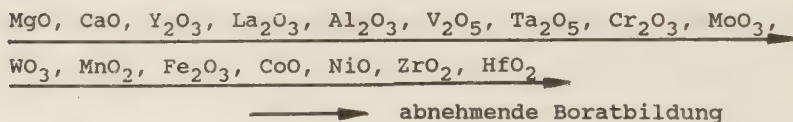
¹⁹ Die Bestimmung der spezifischen Oberflächen mittels BET-Messungen wurde freundlicherweise von J. A. Nickl durchgeführt.

auflöst. Daraus resultiert eine Kornverfeinerung via Korn-
teilung, wobei sich die spezifische Oberfläche infolge Aus-
bildung glatter Flächen reduziert.

B_2O_3 besitzt in diesem Falle keine klassische Minerali-
satorwirkung /143/-/146/, da sich CeO_2 beim Abkühlen aus
dem Metaborat nicht wieder ausscheidet.

Eine Gitterstörung wird weder röntgenographisch durch
Analyse der Linienprofile der (311)-, (222) und (400)-Re-
flexe des kubischen Oxids noch spektralanalytisch beobach-
tet.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeit bei Ersatz
von CeO_2 durch



so findet man mit abnehmender Boratbildung auch abnehmende
Reaktionsgeschwindigkeit.

CeO_2 zeichnet sich dadurch aus, daß es von B_2O_3 benetzt
und unter oxidierender Atmosphäre nicht quantitativ zu Cer-
metaborat umgesetzt wird. Die Cermetaboratschicht beein-
flußt die Wirksamkeit des Oxids hinsichtlich seiner Ein-
satzfähigkeit zur Herabsetzung der Oxidationsempfindlich-
keit von Borcarbid nicht²⁰. Mit diesen Ergebnissen läßt
sich das folgende Modell aufstellen:

²⁰ Kinetische Untersuchungen mit "frischem" CeO_2 und "ge-
brauchtem" CeO_2 (Cermetaboratüberzug) zeigen vergleichbare
Reaktionsgeschwindigkeiten. Es sind also keine signifikan-
ten Unterschiede in der Benetzbarkeit mit B_2O_3 vorhanden.

5.3 Modell zum Reaktionsablauf der Cerdioxidunterstützten Oxidation von Borcarbid

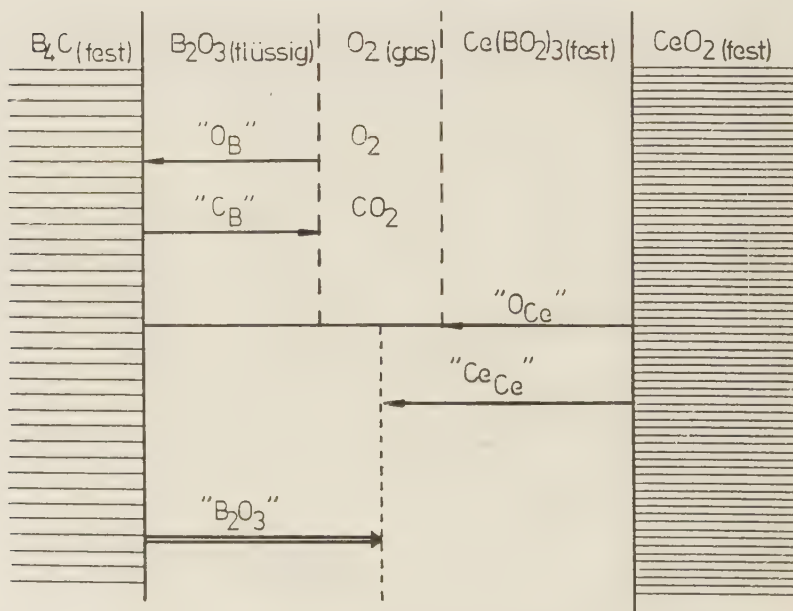
- 1) CeO_2 wird von B_2O_3 benetzt und wirkt als Trenn/Verdünnungsmittel zwischen den einzelnen Borcarbidkörnern.
- 2) Cerdioxid fungiert als Schwamm für das flüssige B_2O_3 und verhindert dadurch die oxidationshemmende Wirkung des B_2O_3 auf der Substratoberfläche.
- 3) Die Ausbreitung des Bortrioxids auf der Oberfläche des CeO_2 -Pulvers läßt sich als Oberflächendiffusion im Netzwerks verstehen.
- 4) Die treibende Kraft für die Umsatzerhöhung ist die Benetzung von CeO_2 durch B_2O_3 , begünstigt durch Verbindungsbildung gemäß:



- 5) Durch den hohen Sauerstoffpartialdruck wird die quantitative Cermetaboratbildung verhindert.
- 6) Das Cerdioxid wird bevorzugt an den Korngrenzen unter Ausbildung einer Cermetaboratschicht angegriffen und geht via Kornteilung in eine feinteiligere Phase über.
- 7) Die Erhöhung der Oxidationsrate beruht auf einer Ver-

kürzung der Diffusionsstrecke für Sauerstoff, da durch die oberflächenvergrößernde Wirkung des CeO_2 die B_2O_3 -Schicht dünner gehalten wird als ohne Cerdioxid.

- 8) Ein Modell für die Vorgänge, die im Gesamtsystem $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2-\text{O}_2$ bei 1173K ablaufen, ist in Abb.42 wiedergeben.



Symbole: "O" "Sauerstoff", "C" "Kohlenstoffspezies",

"B" "Bor", " B_2O_3 " Bortrioxid

Index: B B_2O_3 , Ce $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$

Abb.42

Modell zu den Diffusionsvorgängen im System $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2-\text{O}_2$

6 ANHANG

6.1 Untersuchung zur Oxidationsempfindlichkeit von Borcarbid in Salzschnelzen6.1.1 Zusammenfassung der Ergebnisse /160/

1) Basische Schnelzen mit O als Oxidationsmittel:

Untersucht wurden die Systeme: A_2CO_3 -Schnelze+Luft; A_2CO_3 -ACl-Schnelze+Luft; ANO_3 -Schnelze; A_2CO_3 - ANO_3 -Schnelze und ANO_3 -ACl-Schnelze (A=Alkalimetall).

a) Der Nachteil aller basischen Systeme ist die Bildung von Metaborat, allgemein ABO_2 . Bor sublimiert als Bortrioxid nach $2ABO_2 \longrightarrow A_2O + B_2O_3$ ab, doch merklich erst oberhalb $\approx 1373K$ /54/, /56/, /99/, /155/, /156/. A_2O und nicht sublimierbares B_2O_3 samt den radioaktiven Elementen vergrößern kontinuierlich das Reaktionsvolumen.

b) Li-haltige Schnelzen der jeweiligen Systeme lösen B_4C am besten, kriechen jedoch und greifen das Tiegelmaterial stark an.

c) Die Chloridschnelzen sind leichtflüssig. Die nach dem Aufschluß entstehenden metaborathaltigen festen Schnelzkuchen sind ohne Chloridzusatz in 2N HCl schwer löslich. Der Chloridzusatz steigert die Löslichkeit beträchtlich.

2) Saure Sulfatschnelzen als Oxidationsmittel:

Die Umsetzungen wurden mit den folgenden Sulfatsystemen durchgeführt: $KHSO_4$, K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$ und $K_2S_2O_8$ kombiniert mit KCl.

a) B_4C wird in LiCl-Schnelzen mit der stöchiometrischen Menge $K_2S_2O_7$ zu KBO_2 oxidiert.

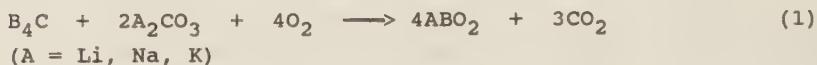
b) Der Nachteil ist ebenfalls die unter 1a) beschriebene Metaboratbildung.

6.1.2 Aufschluß mit Alkalimetallcarbonat

6.1.2.1 Aufschluß: Alkalimetallcarbonat-Schmelze

Oxidationsmittel: Luft

Je 20mg B_4C , Korngröße $75 \pm 10 \mu m$, wurden mit 0,2g flüssigem (1173K) Alkalimetallcarbonat (Mischungen (a) bis (g), Tabelle 1) bis zum vollständigen Aufschluß nach Gleichung (1) umgesetzt.



Der Zeitbedarf ist Tabelle 2 zu entnehmen, wobei zu bemerken ist, daß die Auflösung bis zur Hälfte nur Bruchteile dieser Zeiten betragen.

Ergebnis: Alle Carbonatschmelzen schließen ähnlich rasch auf (25-35min). Die Löslichkeit der Schmelzen in 2N HCl (Tab.2) unterscheiden sich beträchtlich. Die Li-enthaltenden Schmelzen, also bevorzugt kettenförmige Metaborate $(Li_n(BO_2)_n, n \rightarrow \infty)$ bildende Schmelzen lösen sich langsam. Die K-enthaltenden, bevorzugt Metaborate kleiner Ringgrößen $(K_3(B_3O_6))$ bildende Schmelzen lösen sich rasch. Sind Li und K anwesend, überwiegt der Einfluß langer Ketten /69/, /157/, /158/, /159/.

Umsetzungen von B_4C in Carbonaten (a) bis (g) im Molverhältnis $B_4C:A_2CO_3 \approx 1$ und Zusatz von 1g grobkörnigem CaO bzw. MgO als Tablette gepreßt bei 1173K zur Vergrößerung der O_2 -aufnehmenden Oberfläche bringen keine Steigerung der Aufschlußgeschwindigkeit.

Tab.1

Für den Carbonataufschluß verwendete Alkalimetallcarbonat-Mischungen /154/

	Carbonat bzw. eutektische Mischungen	Schmelzpunkt [K]
a	Li_2CO_3	999
b	Na_2CO_3	1131
c	K_2CO_3	1164
d	50,3Mol% Li_2CO_3 /49,7Mol% Na_2CO_3	774
e	50Mol% Li_2CO_3 /50Mol% K_2CO_3	778
f	56Mol% Na_2CO_3 /44Mol% K_2CO_3	983
g	44,1Mol% Li_2CO_3 /29,8Mol% Na_2CO_3 26,1Mol% K_2CO_3	666

Tab.2

Zeitbedarf für die Auflösung von 20mg B_4C in 0,2g Carbonat schmelzen (A). Zeitbedarf für die Lösung der Schmelze in 2N HCl (B).

	(a) Li_2CO_3	(b) Na_2CO_3	(c) K_2CO_3	(d) $(\text{Li}, \text{Na})_2\text{CO}_3$
(A) [min]	25	25	25	25
(B) [h]	2	0,5	0,5	2
	(e) $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$	(f) $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$	(g) $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$	
(A) [min]	35	35	25	
(B) [h]	2	0,5	2	

6.1.2.2 Aufschluß: Alkalimetallcarbonat in Alkali
metall-chloridschmelzen
Oxidationsmittel: Luft

Die bei $B_4C-A_2CO_3$ -Luft-Umsetzungen sich bildenden Borate machen die Schmelzen mit steigendem Verhältnis $B_4C:A_2CO_3=1:12\dots1:2$ (wobei Stöchiometrie 1:2 angestrebt wird) zunehmend zähflüssig und zunehmend schwerer löslich in Salzsäure. Durch Reaktion in den leichtflüssigen, leichtlöslichen Chloridschmelzen, $B_4C-A_2CO_3-ACl$ (Überschuß)-Luft, lassen sich diese Nachteile verhindern.

Bei der Umsetzung von $B_4C-Li_2CO_3$ -Luft ohne $LiCl$ -Zusatz bei 1173K bleibt ein steigender Li_2CO_3 -Überschuß ($B_4C:Li_2CO_3=1:4\dots1:12$) ohne Einfluß, d.h. nach Tab.2 vollständige Auflösung von 20mg B_4C nach 25min.

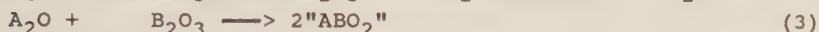
In $LiCl$ -, $LiCl-NaCl$ -und $LiCl-KCl$ -Schmelzen verlaufen die Umsetzungen von $B_4C-A_2CO_3$ -Luft nach Gleichung (1) schon mit der stöchiometrischen Menge A_2CO_3 (Mischungen (a) bis (g), Tab.1) quantitativ. Repräsentativ für diese Schmelzen: vollständige Auflösung von 20mg B_4C in einer $LiCl$ -Schmelze nach 25min (Li_2CO_3), 35min ($LiNaCO_3$), 45min ($LiKCO_3-Na_2CO_3$), 60min ($NaKCO_3-(LiNa)_2CO_3$) und 180min (K_2CO_3). $LiCl$ -Schmelzen greifen oxidische Tiegel außerordentlich stark an und zersetzen sich an feuchter Luft gemäß $LiCl+H_2O \longrightarrow LiOH+HCl$. $LiCl$ -haltige Schmelzen sind daher als Lösungsmittel ungeeignet.

In $NaCl$ -, $NaCl-KCl$ -und KCl -Schmelzen verlaufen die Umsetzungen von $B_4C-A_2CO_3$ -Luft nach Gleichung (1) ebenfalls mit der stöchiometrischen Menge A_2CO_3 . Der rascheste stöchiometrische Aufschluß von den Li -freien Carbonatmischungen erfolgt in $NaCl$ nach 45min, in $NaCl-KCl$ nach 45min und in KCl nach 55min, alle drei Umsetzungen mit Na_2CO_3 .

6.1.3 Aufschluß mit Alkalimetallnitrat

6.1.3.1 Aufschluß: Alkalimetallnitrat-Schmelze

In allen verwendeten Alkalimetallnitratschmelzen (Tab.3) lösen sich bei 673K 20mg B_4C sehr rasch, nach etwa 15min vollständig auf.



(A = Li, Na, K)

Die Schmelzen kriechen jedoch sehr stark.

Tab.3

Schmelzpunkte der Alkalimetallnitratschmelzen und deren eutektische Mischungen

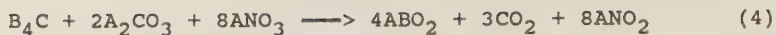
Nitrat bzw. eutektische Mischung	Schmelzpunkt [K]
$LiNO_3$	537
$NaNO_3$	580
KNO_3	607
47Gew% $LiNO_3$ /53Gew% $NaNO_3$	477
34Gew% $LiNO_3$ /66Gew% KNO_3	402
45Gew% $NaNO_3$ /55Gew% KNO_3	491
29Gew% $LiNO_3$ /16Gew% $NaNO_3$ 55Gew% KNO_3	392

6.1.3.2 Aufschluß: Alkalimetallcarbonat in KCl-

Schmelze

Oxidationsmittel: KNO_3

20mg B_4C (75 μ m) wurden mit den stöchiometrischen Mengen Alkalimetallcarbonaten (a) bis (g) (Tab.1) und Alkalimetallnitrat $LiNO_3$, $NaNO_3$ oder KNO_3 in 0,5g KCl-Schmelze bei 1073K (m.p. $\cdot KCl=1049K$) nach Gleichung (4) umgesetzt.



(A = Li, Na, K)

Die Umsetzungen verliefen sehr rasch, ähnlich denen mit reinen Nitraten (etwa 15min), ohne Unterschied bei den verschiedenen Kationen.

6.1.3.3 Aufschluß: Alkalimetallchlorid-Nitrat-Mischungen

Oxidationsmittel: Alkalimetallnitrat

Die Umsetzung nach Gleichung (2) mit den stöchiometrischen Mengen ANO_3 bei Verwendung von Nitrat-Chlorid-Mischungen (Tab.4) verliefen ähnlich schnell (20mg B_4C in etwa 10min) wie die Ansätze ohne Chloridzusatz. Die vollständige Auflösung des Borcarbids findet in den Li- und Na-enthaltenden Systemen noch vor dem Schmelzen von ACl zum Eutektikum statt. Das feste ACl verhindert das Kriechen der Schmelze.

Im KCl-KNO_3 -System erfolgte vollständige Auflösung erst nach Bildung der Schmelze (673K), d.h. nach etwa 20min.

Tab.4

Schmelzpunkte eutektischer Chlorid-Nitrat-Mischungen

Chlorid-Nitrat Mischung	Schmelzpunkt [K]
88Mol% LiNO_3 /12Mol% LiCl	525
95Mol% NaNO_3 /5Mol% NaCl	571
94Mol% KNO_3 /6Mol% KCl	605

6.1.4 Aufschluß mit Alkalimetalldisulfat

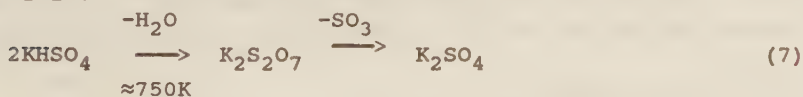
Bei Aufschlüssen von B_4C in $AHSO_4$ bzw. $A_2S_2O_7$ ($A=Li, Na, K$) lassen sich höhere Temperaturen (Tab.5) erreichen als in konzentrierter Schwefelsäure.

Tab.5

Schmelzpunkte der Sulfate und Disulfate

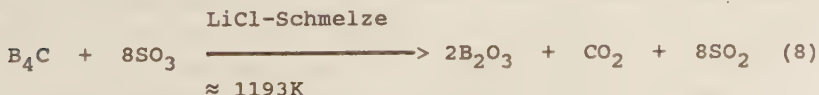
	$NaHSO_4$	Na_2SO_4	$KHSO_4$	K_2SO_4	$Na_2S_2O_7$	$K_2S_2O_7$
m.p. [K]	459	1157	492	1347	676	692

Die protonenfreien Disulfataufschlüsse vermeiden die Tritiumverdünnung. Bei den Versuchen wurden wegen des höheren Schmelzpunktes die Kaliumsalze verwendet. $KHSO_4$ und $K_2S_2O_7$ zerfallen gemäß Gleichung (7).



Bei 750K liegt daher stets das Eutektikum 96,6Mol% $K_2S_2O_7$ /3,4Mol% K_2SO_4 , m.p.=684K, SO_3 -Druck 0,3bar, vor. Das wirksame Oxidationsmittel SO_3 entweicht beim Eutektikum-Schmelzpunkt, steht nur in geringer Konzentration zur Verfügung. Daher waren hohe Disulfatüberschüsse notwendig, für 20mg B_4C etwa 1g $K_2S_2O_7$, außerdem löste sich das Carbid erst nach Stunden vollständig auf.

Bei der Umsetzung in LiCl-Schmelzen änderte sich die ungünstige Aufschluß eigenschaft drastisch. In 30min lösten sich 20mg B_4C mit der stöchiometrischen Menge $K_2S_2O_7$ nach Gleichung (7) und (8) auf.



6.2 Untersuchung zur Abtrennung von Fremdelementen bei der Pyrohydrolyse von B₄C in Gegenwart von CeO₂

6.2.1 Zusammenfassung /161/

Die Reaktionstemperatur der Pyrohydrolyse von B₄C kann durch Zugabe von CeO₂ von 1473K auf 1173K erniedrigt werden. Bor wird als H₃BO₃ in der wässrigen Phase angereichert. CeO₂ verbleibt als fester Rückstand. Zur Überprüfung der Abtrennung metallischer Verunreinigungen während der Pyrohydrolyse werden Zuschläge von V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Mo in Form ihrer Oxide dem B₄C-CeO₂-Gemisch zugefügt. Die Bestimmung der Fremdelementkonzentration im Kondensat erfolgt atomemissionsspektroskopisch. V, Fe, Co und Ni können nicht nachgewiesen werden. Die Cr- und Mn-Gehalte liegen im ppb-Bereich, aber jeweils unter der Nachweisgrenze der Methode. Mo wird als (MoO₂(OH)₂)_n über die Gasphase transportiert und zu 80% in der wässrigen Phase gefunden.

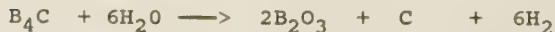
6.2.2 Einleitung

Die Oxidation von B₄C durch O₂-H₂O-Mischungen bei erhöhter Temperatur verläuft nach LITZ und MERCURI /49/ gemäß :

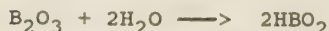
O₂-Oxidation:



H₂O-Oxidation:

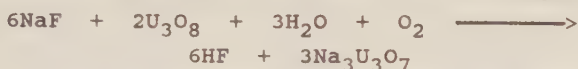


B₂O₂-Transport:



Bei Temperaturen größer 923K wird Bortrioxid rascher gebildet, als es als Metaborsäure entfernt wird. Es reichert sich somit auf der Carbidoberfläche an und verhindert weiteren Angriff durch O₂ bzw. H₂O. Durchbricht man diese Schutzschicht durch Zugabe von CeO₂, so erfolgt verstärkte Oxidation des B₄C. CeO₂ zeichnet sich dadurch aus, das es keine merkliche Verbindungsbildung mit B₂O₃ eingeht und

nach wässriger Aufarbeitung wieder eingesetzt werden kann. Es besitzt also nicht die Wirkung der "klassischen" Pyrohydrolysezusätze wie beispielsweise U_3O_8 oder WO_3 , die die Umsetzung durch chemische Reaktion beschleunigen:



Die Transportrate von B_2O_3 in Form von HBO_2 ist somit nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

Metallische Verunreinigungen des Borcarbids werden i.a. unter den oxidierenden Bedingungen der Pyrohydrolyse in die entsprechenden Oxide übergeführt. Diese Metalloxide bilden mit B_2O_3 bevorzugt glasige Borate. Bei der Umsetzung von Na-Borat mit H_2O -Dampf wird aber auch teilweise Verdampfung des Alkalis festgestellt. Inwieweit Verflüchtigung von Metalloxiden stattfindet ist Gegenstand dieser Untersuchung. Hierzu werden V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Mo in Form ihrer Oxide dem B_4C - CeO_2 -Gemisch zugesetzt. Nach beendeter Pyrohydrolyse erfolgt die Bestimmung der Metallkonzentration im Kondensat.

6.2.3 Experimentelles

6.2.3.1 Versuchsdurchführung

1g einer Mischung aus B_4C , CeO_2 und Metalloxyd wird im Gewichtsverhältnis 1:5:0,1 in einem Al_2O_3 -Schiffchen im Argonstrom auf 1173K erhitzt. Anschließend leitet man 60min strömenden Wasserdampf über die Probe. Als Transportgas dient eine 30Vol% O_2 -70Vol%Ar-Mischung, die eine Destillationsausbeute von 300lh⁻¹ ergibt. Bei der Umsetzung schlagen sich die gasförmigen Reaktionsprodukte am kälteren Teil der Anlage nieder. Das hierbei entstehende Kondensat tropft in 20ml 0,5M NaOH als Absorptionslösung. Zur Bestimmung der Metallionenkonzentration im Destillat wird dies mittels ICP-AES untersucht.

Tab.6

Analysenlinie λ , Unterkorrektur UG, Nachweisgrenze NG für V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Mo

Element	Analysenlinie [nm]	UG [nm]	NG [μgml^{-1}]
V II	309,315	-0,012 +0,012	0,006
Cr II	205,560	-0,012 +0,008	0,006
Mn II	257,611	-0,016 +0,012	0,002
Fe II	238,207	-0,014 +0,012	0,005
Co II	238,896	-0,016 +0,016	0,007
Ni II	221,647	-0,012 +0,012	0,007
Mo II	202,035	-0,012 +0,012	0,008

6.2.3.2 Bestimmung der Metallionenkonzentration

Entsprechend der Aufgabenstellung werden die Gerätebedingungen und Analysenlinien im Hinblick auf niedrige Nachweisgrenzen optimiert. Bei den erwarteten niedrigen Konzentrationen muß eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Die Messung und Auswertung erfolgt nach der Methode des absoluten Maximums. In Tab.6 sind die optimal erkannten Wellenlängen, Untergrundkorrekturintervalle und die Nachweisgrenzen der zu bestimmenden Elemente in alkalischer Bormatrix angegeben.

Tab.7

Bestimmung von V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Mo im Kondensat der Pyrohydrolyse

Element	NG [μgml^{-1}]	Einwaage [μgml^{-1}]	Konzentration [μgml^{-1}]
V II	0,006	50,0	kein Signal
Cr II	0,006	34,5	0,001
Mn II	0,002	23,9	0,001
Fe II	0,005	44,7	kein Signal
Co II	0,007	66,5	Kein Signal
Ni II	0,007	23,4	kein Signal
Mo II	0,008	35,9	28,6

6.2.4 Ergebnisse

Tab.7 gibt die Gehalte der einzelnen Elemente im Pyrohydrolysedestillat an. Die Bestimmung erfolgt für alle Elemente an den empfindlichsten Wellenlängen, da in den einzelnen Analysenlösungen nur je ein Element zu bestimmen ist und somit keine Störung durch Interferenzen besteht.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß nur Mo eindeutig im Kondensat nachzuweisen ist. Es ist als $(\text{MoO}_2(\text{OH}_2))_n$ wasserdampfflüchtig. Für alle anderen Elemente konnte entweder kein Emissionssignal (V, Fe, Co, Ni) oder eine Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze (Cr, Mn) beobachtet werden. V_2O_5 , das bei $T > 1173\text{K}$ wasserdampfflüchtig ist, setzt sich mit CeO_2 zu $\text{Ce}(\text{VO}_4)$ um und bleibt im festen Reaktionsrückstand der Pyrohydrolyse. Alle anderen Oxide zeigen unter den gegebenen Bedingungen keine signifikante Flüchtigkeit. Die Bildung flüchtiger oder teilweise flüchtiger Verbindungen mit B_2O_3 und/oder CeO_2 kann nicht festgestellt werden.

6.3 d-Wertsätze der in Kapitel 4.2 beschriebenen Proben

Probe (1) Tetrabor, F220, Elektroschmelzwerk Kempten
 Kristallsystem: rhomboedrisch

Nr.	2-Theta	D[Å]	I[%]	hkl
1	20,033	4,4286	27,0	101
2	22,368	3,9712	36,6	003
3	23,824	3,7317	80,1	012
4	27,068	3,2914	18,3	002 (Graphit)
5	32,253	2,7731	22,0	110
6	35,311	2,5397	77,2	104
7	38,110	2,3593	100,0	021
8	39,495	2,2797	5,4	113
9	44,052	2,0539	2,5	006
10	50,578	1,8031	5,3	211
11	53,805	1,7023	11,7	205
12	56,881	1,6174	4,0	107

Probe (2) CeO_2 , Fa. Fluka

Kristallsystem: kubisch

Nr.	2-Theta	d[Å]	I[%]	hkl
1	28,618	3,1166	100,0	111
2	33,151	2,7000	40,5	200
3	47,550	1,9106	74,3	220
4	56,412	1,6297	64,3	311
5	59,172	1,5601	17,2	222
6	69,478	1,3517	12,1	400

Probe (3) $\text{B}_4\text{C}:3\text{CeO}_2$ nach Glühen an Luft bei 1173K

Kristallsystem: kubisch (CeO_2)

Nr.	2-Theta	d[Å]	I[%]	hkl
1	28,655	3,1127	100,0	111 CeO_2
2	33,176	2,6980	42,0	200 CeO_2
3	47,588	1,9092	67,9	220 CeO_2
4	56,452	1,6286	64,7	311 CeO_2
5	59,188	1,5597	14,0	222 CeO_2
6	69,522	1,3510	15,1	400 CeO_2

Probe (3) nach wässriger Aufarbeitung

Kristallsystem: kubisch (CeO_2)

Nr.	2-Theta	d[Å]	I[%]	hkl
1	28,601	3,1183	100,0	111 CeO_2
2	33,131	2,7016	31,2	200 CeO_2
3	47,546	1,9108	68,2	220 CeO_2
4	56,404	1,6299	55,2	311 CeO_2
5	59,139	1,5609	12,5	222 CeO_2
6	69,466	1,3519	13,1	400 CeO_2

Probe (4) $\text{B}_4\text{C}:3\text{CeO}_2$ (CeO_2 5x verwendet) nach Glühen bei 1173k an Luft und anschließend wässriger Aufarbeitung

Kristallsystem: Kubisch (CeO_2); monoklin ($\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$)

Nr.	2-Theta	d[Å]	I[%]	hkl
1	28,226	3,1589	34,1	002 $\text{Ce}(\text{BO}_2)_3$
2	28,798	3,0975	100,0	111 CeO_2
3	33,325	2,6863	26,4	200 CeO_2
4	47,738	1,9035	61,0	220 CeO_2
5	56,570	1,6255	53,5	311 CeO_2
6	59,326	1,5564	11,2	222 CeO_2
7	69,625	1,3492	13,0	400 CeO_2

Probe (5) $2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CeO}_2$ nach Glühen an Luft bei 1173K
 Kristallsystem: kubisch (CeO_2)

Nr.	2-Theta	d[Å]	I[%]	hkl
1	28,579	3,1207	100,0	111 CeO_2
2	33,106	2,7036	36,2	200 CeO_2
3	47,492	1,9128	74,7	220 CeO_2
4	56,353	1,6313	65,8	311 CeO_2
5	59,089	1,5621	11,6	222 CeO_2
6	69,424	1,3526	11,7	400 CeO_2

6.4 Daten der IR-Absorptionsspektren der in Kapitel 4.3 aufgeführten Proben

Probe (1): H_3BO_3 , Fa. Fluka

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Literatur /128/	/129/	Zuordnung
3210 s,b	3200 s,b	3205	$\checkmark$ -O-H in H_3BO_3
2509 vw	2505 m	2490	Obertöne und/oder Kombinationsban- den der -OH- Gruppen /130/
2369 w	2280 m	2255	
2263 m	2105 w	2090	
	2042 w	2030	
	2008 w	1990	
		1670	
1457 s,b	1450 s,b	1493	$\checkmark$ -BO
1196 s	1197 s	1220 1196 1110	δ -OH
884 w,sh	882 vw,sh	886	$\checkmark$ -BO
817 s,b	824 s,b	750	χ -BO
653 w	648 s,b	641	χ -OH
548 w	540 s	548	χ -OH

Symbole:

s: strong; w: weak; vw: very weak; b: brought;

sh: shoulder;

Valenzschwingungen: $\checkmark$ -OH; $\checkmark$ -OH

Deformationsschwingungen: δ -OH in plane B-O-H; δ -BO in plane O-B-O; χ -OH out of plane -OH; χ -BO out of plane BO_3 ;

Probe (2): CeO_2 , Fa. Fluka

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Literatur /121/
infolge starker IR-Absorption ist keine ausgezeichnete Bande sichtbar	425

Probe (3): $\text{B}_4\text{C} : 3\text{CeO}_2$ nach Glühen bei 1173K an Luft

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Zuordnung
3210 s, b	$\checkmark$ -OH in $\text{B}(\text{OH})_3$
2514 vw 2368 w 2262 w	Obertöne
1458 s, b	$\checkmark$ -BO
1198 s	δ -OH
884 w, sh	γ -BO
818 s, b	γ -BO
653 m	γ -OH
547 w	γ -OH

Probe (4): Probe (3) nach wässriger Aufarbeitung

Absorptionsbande [cm^{-1}]
infolge starker IR-Absorption ist keine ausgezeichnete Absorptionsbande sichtbar.

Probe (5): $B_4C : 3CeO_2$ (CeO_2 5x verwendet) nach Glühen bei 1173K und anschließender wässriger Aufarbeitung

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Literatur nur geschätzte Angaben /76/
3440 w	
1424 sh	1480 sh
1372 sb	1400 s
1189 m	1200 m
1088 m	1120 m
1049 m	1080 m
981 s	1020 s
944 s	960 s
808 s	850 s
675 s	720 s
617 s	680 s
527 s	560 s

Die Verschiebung der Absorptionsbanden wird vermutlich durch apparative Bedingungen hervorgerufen.

Probe (7): Probe (6) nach wässriger Aufarbeitung

Absorptionsbande [cm^{-1}]
infolge starker IR-Absorption ist keine ausgezeichnete Absorptionsbande sichtbar

Probe (6): $2\text{B}_2\text{O}_3 : 3\text{CeO}_2$ nach Glühen bei 1173K

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Zuordnung
3220 s	γ -OH in $\text{B}(\text{OH})_3$
2256 w	Oberton
1460 s	γ -BO
1198 s	δ -OH
884 w,sh	γ -BO
821 s	γ -BO
718 s	γ -BO starke Verschiebung, da B_2O_3 geringen Wassergehalt aufweist

Probe (8): eingedampftes Eluat

Absorptionsbande [cm^{-1}]	Zuordnung
3222 s	γ -OH in $\text{B}(\text{OH})_3$
2365 vw 2263 w	Oberton
1458 s	γ -BO
1195 m	δ -OH
819 m	γ -BO
653 w	γ -OH
547 w	γ -OH

6.5 Verwendete Abkürzungen

barn	Einheit des Wirkungsquerschnitts einer Kernreaktion, ($1\text{barn} = 10^{-28}\text{m}^2$)
Å	Angstrom, ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$)
μm	10^{-6}m
nm	10^{-9}m
bar	Druck, ($1\text{bar} = 10^5\text{Nm}^{-2}$)
psi	pounds per square inch, ($1\text{psi} = 6,89 \times 10^4\text{Nm}^{-2}$)
eV	Elektronenvolt, ($1\text{eV} = 1,6022 \times 10^{-19}\text{J}$)
P	Poise, ($1\text{P} = 0,1\text{Nsm}^{-2}$)
K	Kelvin
At%	Atomprozent
Gew%	Gewichtsprozent
T	Temperatur
a	Jahr
h	Stunde
m.p.	Schmelzpunkt
b.p.	Siedepunkt
pO_2	Sauerstoffpartialdruck
d	Teilchengröße
sol	löslich
extrapol.	extrapoliert
dest.	destilliert
krist.	kristallin
konz.	konzentriert
TPX	Poly-4-Methylpenten-1
MG	Molekulargewicht
N	Normal
M	Molar
MeOH	Methanol
^1_0n	Neutron
>	größer als
<	kleiner als
$\equiv$	identisch gleich
δ	Dichte
λ	Wellenlänge

θ	Theta
σ	Standardabweichung
η	Viskosität
DTA	Differentialthermoanalyse
x-ray	Röntgenstrahlung
FT-IR	Infrarot-Fourier-Spektroskopie
AES	Atomemissionsspektroskopie
OES	optische Emissionsspektralanalyse
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
BEC	Backgroundequivalentconcentration
DL	Detectionlimit
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PM	Photomultiplier
ICP-AES	Induktiv-gekoppeltes-Plasma-Atomemissions- spektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ΔH_v	Reaktionsenthalpie
ΔG°_{298}	freie Reaktionsenthalpie
ΔG_f	freie Standardbildungsenthalpie

7 LITERATUR

- /1/ A. MATUSCHKA, Ch. Ztg., 10, 504, (1974)
- /2/ K. REINMUTH, A. LIPP, H. KNOCH, K. A. SCHWETZ, J. Nucl. Mat., 124, 175, (1984)
- /3/ P. DÜNNER, H.-J. HEUVEL, H. HÖRLE, J. Nucl. Mat., 124, 185, (1984)
- /4/ V.J. MATKOVICH, G.V. SAMSONOV, P. HAGENMÜLLER, T. LUNDSTROM, "Boron and Refractory Borides", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, (1977)
- /5/ A.N. HOLDEN, E.W. HOYT, W.V. CUMMINGS, K.C. ANTONY, D.L. ZIMMERMAN, "Pulvermetallurgie in der Atomtechnik", F. Benowsksky, Herausgeber Metallwerk Plansee AG, Reute/T, S. 615, (1962)
- /6/ W.K. ANDERSON, J.S. THEILACKER, "Neutron Absorber Materials For Reactor Control", Naval Reactors, Division of Reactor Development United States Atomic Energy Commission, (1962)
- /7/ F. HAESSNER, J. Nucl. Mat., 21, 121, (1967)
- /8/ A. LIPP, Sonderdruck aus "Technische Rundschau", 14, 28, 33, (1965), 7, (1966)
- /9/ K.A. SCHWETZ, K. REINMUTH, A. LIPP, Radex Rundschau, 3, 568, (1981)
- /10/ G.W. HOLLENBERG, W.V. CUMMINGS, J. Am. Ceram. Soc., 60, 520, (1977)
- /11/ O.M. STANSFIELD, J. Nucl. Mat., 31, 351, (1969)
- /12/ T. INOUE, T. ONCHI, H. KOYAMA, J. Nucl. Mat., 74, 114, (1978)
- /13/ A. JOSTONS, C.K.H. DUBOSE, J. Nucl. Mat., 44, 91, (1972)
- /14/ A. JOSTONS, C.K.H. DUBOSE, G.L. COPELAND, J.O. STIEGLER, J. Nucl. Mat., 49, 136, (1973)
- /15/ V. SARASWATI, G.V.N. RAO, J. Mat. Scie. Lett., 4, 260, (1985)
- /16/ C.C. MILES, S. WEXLER, E.B. EBERSOLE, Argonne National Laboratory, ANL-8107 Chemistry, (1974)

- /17/ G.W. HOLLENBERG, 79th Meeting Amer. Ceram. Soc., Chicago, Illinois, Hanford Engineering Development Laboratory HEDL-SA-1164-FP; Conf-770416-, (1977)
- /18/ B. MUNRO, ND-M-2059(D), PFR/EI/GfK/6, United Kingdom Atomic Energy Authority, Northern Division Memorandum, Dounreay Nuclear Power Development Establishment, Thurso, Caithness, Scotland KW 14 7TZ, (1982)
- /19/ T.E. BOOTHE, H.J. ACHE, J. Nucl. Mat., 84, 85, (1979)
- /20/ STEPAN, Interner Bericht von Interatom, (1976)
- /21/ WILLINGER, persönliche Mitteilung, (1987)
- /22/ F. BAUMGÄRTNER, "Chemie der nuklearen Entsorgung", Teil 1, Verlag Karl Thieme, München, (1978)
- /23/ J.J. NICKL, C. BRAUNMÜHL, Z. Anal. Chem., 221, 223, (1966)
- /24/ Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, "Boron", Syst. Nr. 13, 8th Edition, Suppl. Vol.2, (1981)
- /25/ T.N. NAZARCHUK, Russ. J. Inorg. Chem., 4, 1233, (1959)
- /26/ O.H. KRIEGER, US At Energy Comm LA, 2306, 58, (1959)
- /27/ A.R. EBERLE, M.W. LERNER, Anal. Chem., 36, 674, (1964)
- /28/ H. BLUMENTAL, Anal. Chem., 23, 992, (1951)
- /29/ R.W. STROMATT, Meeting of the Conference of Analytical Chemistry, Gatlinburg, Tennessee, Okt. 24-26, HEDL-SA-432; Conf. 121025--11, (1972)
- /30/ R.W. STROMATT, W.L. DELVIN, Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME 77-100; UC-79b; April (1978)
- /31/ M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. Less Com. Met., 82, 219, (1981)
- /32/ K.D. MODYLEVSKAYA, M.D. LYUTAYA, T.N. NAZARCHUK, Indus. Lab., 27, 1350, (1961)
- /33/ V.R. NEGINA, E.A. KOZYREVA, M.A. SOKOLOVA, A. V. BALAKSHINA, Indus. Lab., 36, 689, (1970)

- /34/ A.R. EBERLE, L.J. PINTO, M.W. LERNER, Anal. Chem., 36, 1282, (1964)
- /35/ L.N. KUGAI, T.N. NAZARCHUK, Indus. Lab., 37, 1340, (1971)
- /36/ M.D. LYUTAYA, T.N. NAZARCHUK, K.D. MODYLEVSKAYA, C. A., 56P, 14928h, (1971)
- /37/ M.D. LYUTAYA, T.N. NAZARCHUK, K.D. MODYLEVSKAYA, Russ. J. Inorg. Chem., 9, 1384, (1961)
- /38/ G. FALTA, H. BILDSTEIN, C. A., 77, 13682, (1972)
- /39/ L.Y. MARKOWSKII, G.V. KAPUTOVSKAYA, Zh. Neorgan. Khim., 3, 328, (1958)
- /40/ R.E. DUTTON, G.J. MCKINLEY, D. MCLEAN, H.F. WENDT, "Methods of Analysis of Metal Refractories Borides, Carbides, Nidrides of Hafnium, Niobium, Tantalum, Titanium, Zirconium", AEC Access., No 24403, Rept. No NP-14952, (1965)
- /41/ R.W. KEBLER, S.R. ASPINALL, NASA Access., No N65 33348, Rept. No AD 468 830, p. 214, (1965)
- /42/ O.A. KOVALENKO, V.D. ZHALYBINA, I.K. MAIBORODA, Indus. Lab., 36, 1160, (1970)
- /43/ G.J. MCKINLEY, H.F. WENDT, Anal. Chem., 37, 947, (1965)
- /44/ L. MORGAN, Analyst, 89, 621, (1964)
- /45/ V.R. WIEDERKEHR, G.W. GOWARD, Anal. Chem., 31, 2102, (1959)
- /46/ J.J. NICKL, C. BRAUNMÜHL, Progr. Vac. Microbalance Tech., 1, 323, (1972)
- /47/ B.G. ARABEI, S.E. SALIBEKOV, Y.V. LEVINSKIY, C. A., 61, 8013, (1964)
- /48/ G. VUILLARD, A. LUQUE, Compt. Rend., 260, 5282, (1965)
- /49/ L.M. LITZ, R.A. MERCURI, J. Electrochem. Soc., 110, 921, (1963)
- /50/ D.A. DOMINEY, J. Chem. Soc. (A), 712, (1968)
- /51/ M.R. HARVEY, Diss. Abstr., 25, 6510, (1964/65)

- /52/ G.A. GOGOTSI, Y.L. GROUSHEVSKY, O.B. DASHEVS-KAYA, J. Less Com. Met., 117, 225, (1986)
- /53/ V.A. LAVRENKO, A.P. POMYTKIN, P.S. KISLYI, B.L. GRABCHUK, Oxidation of Metals, 10, 85, (1976)
- /54/ S.S. COLE, N.W. TAYLOR, J. Am. Ceram. Soc., 18, 82, (1935)
- /55/ D. WHITE, D.E. MANN, P.N. WALSH, A. SOMMER, J. Chem. Phys., 32, 481, (1960)
- /56/ D.L. HILDENBRAND, W.F. HALL, N.D. POTTER, J. Chem. Phys., 39, 296, (1963)
- /57/ S.P. RANDALL, J.L. MARGRAVE, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 29, (1960)
- /58/ J. HALADJIAN, G. CARPENI, Bull. Soc. Chim., II, 1679, (1956)
- /59/ H. FRANZ, Glastechn. Ber., 38, 54, (1965)
- /60/ H. FRANZ, J. Am. Ceram. Soc., 49, 473, (1966)
- /61/ M. STACKELBERG, F. QUATRAM, J. DRESSEL, Z. Elektrochem., 43, 14, (1937)
- /62/ E. MAINKA, W. COERDT, KfK-Bericht 1360, Inst. f. Radiochemie Kernforschungszentrum Karlsruhe, (1971)
- /63/ B. WELZ, "Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik", Vol.1, Verlag Chemie, (1985/86)
- /64/ J.P. WILLIAMS, E.E. CAMPBELL, T.S. MAGLIOCCA, Anal. Chem., 31, 1560, (1959)
- /65/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, "Bor", Syst. Nr. 13, 8. Auflage, Ergänzungsband, (1954)
- /66/ E.L. MUETTERTIES, "The Chemistry Of Boron And Its Compounds", John Wiley & Sons., Inc., New York-London-Sydney, (1967)
- /67/ D.J. MACKENZIE, J. Phys. Chem., 63, 1875, (1959)
- /68/ W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, (1932)
- /69/ F.L. BOSCHKE, "Topics in Current Chemistry", Vol 131, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, (1986)

- /70/ R. BOCK, "Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie", Verlag Chemie, (1972)
- /71/ I. TSUBAKI, Japan Analyst, 16, 610, (1967)
- /72/ P. JANNASCH, H. WEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, 1670, (1899)
- /73/ K. KODAMA, H. SHIITO, Japan Analyst, 9, 161, (1960)
- /74/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, "Borverbindungen 7", New Suppl. Series vol. 28, (1975)
- /75/ J. WEIDELT, Z. Anorg. Allg. Chem., 374, 26 (1970)
- /76/ H.U. BAMBAUER, J. WEIDELT, J.-ST. YSKER, Z. Krist., 130, 207, (1969)
- /77/ G.S. KHODAKOV, N.E. KHAR'KOV, N.L. KUDRYAVT-SEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 254 (5), 1183, (1980)
- /78/ H. WARTENBERG, K. ECKARDT, Z. Anorg. Allg. Chem., 232, 179, (1937)
- /79/ B.C.H. STEELE, J.M. FLOYD, Proc. Brit. Ceram. Soc., 19, 55, (1971)
- /80/ Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, "Seltenerelemente, Sc, Y, La, Lanthaniden", Teil C1 Syst. Nr. 39, (1974)
- /81/ P. KOFSTAD, A. Z. HED, J. Am. Ceram. Soc., 50, 681, (1967)
- /82/ F.W. VAHLIDIEK, S.A. MERSOL, "Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds", Vol. 2, Plenum Press New York, (1968)
- /83/ G. RIENÄCKER, M. BIRKENSTAEDT, Z. Anorg. Allg. Chem., 265, 99, (1951)
- /84/ D.J.M. BEVAN, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 49, (1955)
- /85/ G. BRAUER, K.A. GINGERICH, J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 87, (1960)
- /86/ N.N. GREENWOOD, "Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen", Verlag Chemie, (1968)

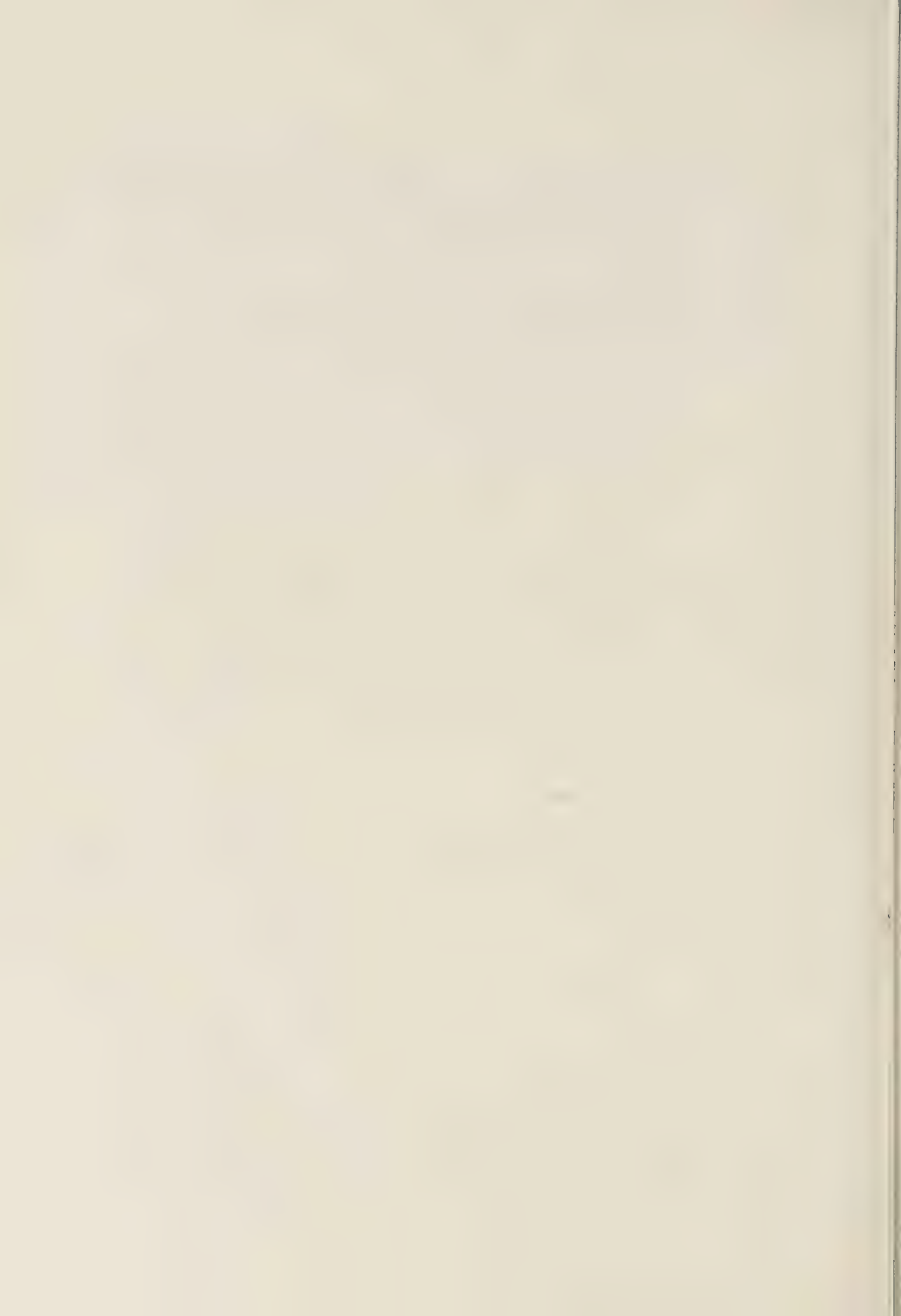
- /87/ O.T. SORENSEN, "Nonstoichiometric Oxides", Academic Press, New York-London-Toronto-Sydney-San Francisco, (1981)
- /88/ R.F. GOULD, "Advances in Chemistry Series", Vol 39, American Chemical Society, Washington, D.C., (1963)
- /89/ A. RABENAU, "Problems of Nonstoichiometry", North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, (1970)
- /90/ P. KOFSTAD, "High Temperature Oxidation Of Metals", John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, (1966)
- /91/ J.A. HEDVALL, "Einführung in die Festkörperchemie" Vieweg & Sohn, Braunschweig, (1952)
- /92/ K. HAUFFE, "Reaktionen In Und An Festen Stoffen", Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1955)
- /93/ W.G. MOFFATT, G.W. PEARSALL, J. WULFF, "The Structure And Properties Of Materials", Vol I, 3. Auflage, Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, (1967)
- /94/ J.H. BROPHY, R.M. ROSE, J. WULFF, "The Structure And Properties Of Materials", Vol II, 3. Auflage, Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, (1967)
- /95/ W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN, "Introduction To Ceramics", 2. Auflage, Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, (1976)
- /96/ W.D. KINGERY, "Introduction To Ceramics", Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, (1960)
- /97/ R.A. LEFEVER, "Preparation And Properties Of Solid State Materials", Vol 1, Marcel Dekker, Inc., New York, (1971)
- /98/ D. ELWELL, H.J. SCHEEL, "Crystal Growth From High-Temperature Solutions", Academic Press, Inc., London-New York-San Francisco, (1975)
- /99/ R. SPEISER, S. NAIDITCH, H.L. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc., 72 (6), "578, (1950)
- /100/ G. TAMMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., 111, 78, (1920)

- /101/ N.B. PILLING, R. E. BEDWORTH, J. Inst. Metals (London), 29, 529, (1923)
- /102/ P.B. MACEDO, W. CAPPS, J. Chem. Phys., 44, 3357, (1966)
- /103/ J.A. KOHN, W.F. NYE, G.K. GAULE, "Boron, Synthesis, Structure and Properties", US Army Signal Research and Development Laboratory, Fort Monmouth, New Jersey, Plenum Press, Inc. New York, (1960)
- /104/ C.P. TALLEY, Aero Space Eng., 18, 37, (1959)
- /105/ A. NAPOLITANO, P.B. MACEDO, E.G. HAWKINS, J. Am. Ceram. Soc., 48, 613, (1965)
- /106/ C. WAGNER, Sonderdruck aus Werkstoffe und Korrosion, 11, 886, (1970)
- /107/ B.E. DEAL, A.S. GROVE, J. Appl. Phys., 36, 3770, (1965)
- /108/ R.B. BROWN, R.H. DOREMUS, J. Am. Ceram. Soc., 59, 510, (1976)
- /109/ T. TOKUDA, T. ITO, T. YAMAGUCHI, Z. Naturfor. A, 26 (12), 2058, (1971)
- /110/ F.P. TREADWELL, "Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden", 1. Band, 19. Auflage, Wien, Franz Deuticke, (1943)
- /111/ W.F. HILLEBRAND, G.E.F. LUNDELL, H.A. BRIGHT, J.I. HOFFMANN, "Applied Inorganic Analysis", 2. Auflage, Wiley & Sons, Inc., New York-London, (1962)
- /112/ R. BOCK, "Methoden der Analytischen Chemie", Band 1 - 3, (1974)
- /113/ D. SCHULTZE, "Differentialthermoanalyse", Verlag Chemie, Weinheim, (1969)
- /114/ J.J. KEAVNEY, E.C. EBERLIN, J. Appl. Polymer Sci., 3, 47, (1960)
- /115/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, "Bor", Syst. Nr. 13, 1st Supplement, Vol 1, (1980)
- /116/ G. CARPENI, J. HALADJIAN, Bull. Soc. Chim., II, 1682, (1956)

- /117/ J. HALADJIAN, G. CARPENI, Bull. Soc. Chim.,
II, 1686, (1959)
- /118/ H. NEFF, "Grundlagen und Anwendung der Röntgen-
Feinstruktur-Analyse", 2. Auflage, R. Oldenburg
München, (1962)
- /119/ H. KRISCHNER, "Einführung in die Röntgenfein-
strukturanalyse", Vieweg, Braunschweig, (1974)
- /120/ E.D. CHANG, R.N. BLUMENTHAL, J. Solid State Chem.,
72, 330, (1988)
- /121/ D.J.M. BEVAN, J. KORDIS, J. Inorg. Nucl. Chem.,
26, 1509, (1964)
- /122/ Y. BAN, A.S. NOWICK, Natl. Bur. Std. [U.S.], Spec.
Publ. Nr. 364, 353, (1972)
- /123/ J.T. QUAN, C.E. ADAMS, J. Phys. Chem., 70, 340,
(1966)
- /124/ A. GHOSH, B.K. CHAUDHURI, J. Mat. Scie., 22, 2369,
(1987)
- /125/ E.V. VLASOVA, M.G. VALYASHKO, Russ. J. Inorg.
Chem., 11, 822, (1966)
- /126/ A. TAKASE, H. YOSHIDA, T. YAMAMOTO, J. Mat. Sci.
Lett., 4, 982, (1985)
- /127/ G.I. VASIL EV, V.V. SEREBRENNIKOV, Russ. J. Inorg.
Chem., 9, 1343, (1964)
- /128/ D.E. BETHELL, N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc.,
51, I, 9, (1955)
- /129/ D.F. HORNIG, R.C. PLUMB, J. Chem. Phys., 26, 637,
(1957)
- /130/ P. BROADHEAD, G.A. NEWMAN, Spectrochim. Acta, 28A,
1915, (1972)
- /131/ J.R. BEATTIE, T.R. GILSON, J. Chem. Soc. A, 2322,
(1969)
- /132/ K. LAQUA, Institut für Spektrochemie und angewandte
Spektroskopie, Dortmund, "Praktikum 2, Emissions-
spektrometrische Multielementbestimmung", (1980)
- /133/ B. WELZ, "Fortschritte in der atomspektrometrischen
Spurenanalytik", Verlag Chemie, (1986)

- /134/ ISA - JOBIN YVON, Applications, "ICP Analytical Parameters", (1985)
- /135/ R.K. WINGE, V.A. FASSEL, R.N. KNISELEY, E. DEKALB, W.J. HAAS, Spectrochim. Acta, 32B, 327, (1977)
- /136/ P.W.J.M. BOUMANS, "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", 2. Ausgabe, Pergamon Press, Vol 1 und Vol 2, (1984)
- /137/ R. BUNSEN, Ann. Chem., 86, 265, (1853)
- /138/ W.A. WEYL, Sprechsaal für Keramik-Glas-Email, 10, 243, (1962)
- /139/ O. HÖFLING, "Physik", 12. Auflage, Dümmler Verlag, (1972)
- /140/ G. LAWES, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", John Wiley & Sons, (1987)
- /141/ D.R. STULL, H. PROPHET, "JANAF Thermochemical Tables ", 2nd Edition, NSRDS-NBS 37, (1971)
- /142/ G.M. BARROW, "Physikalische Chemie", 4. Auflage, Vieweg & Sohn, Braunschweig, (1978)
- /143/ R.C. LINARES, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1285, (1967)
- /144/ D. ELWELL, I.M. COE, J. Cryst. Growth, 44, 553, (1978)
- /145/ A. HARARI, M.J. THERY, M.R. COLLONGUES, Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., 4, 207, (1967)
- /146/ H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie, (1962)
- /147/ G. TAMMANN, W. KÖSTER, Z. Anorg. Allg. Chem., 123, 196, (1922)
- /148/ F. D'ANNUCI, E. B. S. PARDUE, W. ROMMELAERE, G. BÄRO, Nucl. Technol., 59, 9, (1982)
- /149/ O. BRÜMMER, J. HEYDENREICH, K.H. KREBS, H.G. SCHNEIDER, "Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen", Vieweg, Braunschweig-Wiesbaden, (1980)

- /150/ P. BALTA, E. BALTA, "Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State", Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, England, (1976)
- /151/ R. LESSNIG, Fresenius, Z. Analyt. Chem., 71, 11, (1927)
- /152/ G.L. BARTHAUER, D.W. PEARCE, Ind. Eng. Chem., Anal. Edition, 18, 479, (1946)
- /153/ H. VOLKMANN, "Handbuch der Infrarotspektroskopie", Verlag Chemie, (1972)
- /154/ BRAUNSTEIN, MAMANTOV, SMITH, "Advances in Molten Salt Chemistry", Vol1 to Vol4, Plenum Press, New York-London, (1971)
- /155/ E. HARTUNG, K. HEIDE, R. NAUMANN, K.H. JOST, W. HILMER, J. Therm. Analysis, 26, 277, (1983)
- /156/ R. H. LAMOREAUX, D. L. HILDENBRAND, L. BREWER, High Temp. Scie., 20, 37, (1985)
- /157/ E. AMBERGER, persönliche Mitteilung, (1986)
- /158/ C. MARAINE-GIROUX, G. BOUAZIZ, G. PEREZ, Rev. Chim. Minerale, 9, 779, (1972)
- /159/ T.MILMAN, R. BOUAZIZ, Ann. Chim. (Paris), 3, 311, (1968)
- /160/ E. AMBERGER, C. ROTH, K. POHLBORN, interner PtUB-Bericht, (1986)
- /161/ C. ROTH, E. AMBERGER, interner PtUB-Bericht, (1988)



LEBENS LAUF

Name:	Carmen Gudrun Roth
Geburtsdatum:	17.02.1960
Geburtsort:	München
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Eltern:	Heinrich Roth Gudrun Roth, geb. Winter

Schulbildung:

1966 - 1970	Grundschule München
1970 - 1979	Max-Josef-Stift München
Mai 1979	Hochschulreife

Studium:

November 1979	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1982	Diplomvorprüfung
Juli 1984	Diplomhauptprüfung
Oktober 1984	Beginn der Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Amberger am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Mai 1985	Abschluß der Diplomarbeit
1985 - 1988	Dissertation



